



Valorização energética dos resíduos de kiwi e borra de vinho por meio de co-digestão anaeróbia

Mariana Ferrari Giacon

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientado por

Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins
Professora Doutora Flávia Vieira da Silva Medeiros

Co-orientado por

Professora Doutora Cristiane Kreutz



Mariana Ferrari Giacon

**Valorização energética dos resíduos de kiwi e borra de vinho
por meio de co-digestão anaeróbia**

*Aos meus pais e avós,
com todo amor e dedicação*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer minha família, meus pais Silvia e Neivaldo e meus avós Aparecida e Genésio, por todo carinho, esforço, dedicação e incentivo durante o período acadêmico e toda minha vida. Sem vocês eu não seria um terço da pessoa que me tornei e nada do que vivi seria possível. Agradeço também a minha avó Conceição (*in memoriam*), que apesar de não estar sempre presente, me deu uma das maiores lições de vida: aproveitar os menores detalhes enquanto se pode.

Ao Instituto Politécnico de Bragança e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo programa de dupla diplomação, e aos meus orientadores Ramiro Martins e Flávia Medeiros pela parceria na criação do projeto que participei.

À minha coorientadora Cristiane Kreutz pelos ensinamentos, companheirismo, paciência, choros e risadas compartilhadas no laboratório, bem como pela amizade criada. Sempre te admirei como professora e, com toda essa experiência, te admiro ainda mais, como amiga, mãe e pessoa que é.

À técnica de laboratório Eng. Maria João Afonso, que partilhou dos momentos bons e ruins e adotou nossos dias com muitas cerejas. Muito obrigada por toda ajuda e por deixar a rotina de laboratório mais leve. À minha parceira de laboratório argentina Lis Szychach, que também se tornou uma amiga e compartilhou de inúmeros momentos durante esses meses.

Aos meus companheiros de vivenda aqui em Bragança, Milena Ianela e João Gris, que tornaram esse período longe da família mais agradável, e principalmente à Gabriela Mello, por toda ajuda, paciência, risadas, choros e momentos compartilhados.

Aos amigos que deixei no Brasil e que a faculdade me presenteou. Em especial a Aline Bacarini, Letícia Fogate e Leonardo Tomadon, meu muito obrigada por todos os trabalhos em grupo, em campo ou na “nossa” casa, estudos, surtos e comidas. À Jullia Clara que além de amiga, se tornou uma mãe, confidente e parceira para as sextas após o estágio. À Letícia Pedrão, Gabriel Hoffmann e Gustavo Bordon, por serem meus amigos no início de tudo e, apesar de não estarmos tão próximos mais, sei que continuarão fazendo parte da minha vida. À Karolina Rodrigues, que esteve presente antes e durante o período acadêmico me ajudando, e que eu me orgulho em ter como melhor amiga.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma passaram pela minha vida, ou ainda estão nela, e que me influenciaram a ser a pessoa que me tornei hoje. Muito obrigada!

APOIO

Este trabalho foi apoiado financeiramente pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (88881.171554 / 2018-01), Brasil; pelo Laboratório Associado LSRE-LCM, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP - Portugal); pelo Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Portugal e pela da Universidade Federal de Tecnologia do Paraná (UTFPR), Brasil.



RESUMO

Em Portugal, a produção de kiwi chegou a 35,4 mil toneladas no ano de 2017, enquanto que entre 2017 e 2018 a produção de vinho alcançou 673 milhões de litros. Destas, uma grande porção acaba se tornando resíduo e não recebendo tratamento adequado. Com o aumento populacional e consequente geração de resíduos, os métodos de eliminação deixam de ser viáveis e acabam pressionando práticas de valorização onde há ganho ambiental, social e económico. A co-digestão anaeróbia (coDA) é um processo de valorização onde microrganismos realizam a degradação da mistura de dois ou mais resíduos, denominados substratos, em ambiente ausente de oxigênio, de modo a produzir biogás e uma fração digerida. Assim, este estudo teve como objetivo caracterizar o kiwi e a borra de vinho, utilizados como substratos, e a lama proveniente de tanque séptico utilizada como inóculo, bem como avaliar a capacidade de produção específica de biogás de cada um e da mistura com diferentes proporções. Para isso, três ensaios foram realizados considerando a variação dos fatores C:N e % inóculo. Apesar dos valores de digestão para cada substrato serem positivos e confirmarem o potencial de seu uso neste tipo de valorização, o ensaio 2 foi o único que em todos os tratamentos de co-digestão apresentou produção superior a do inóculo. O tratamento de coDA com maior produção específica foi o T2.7, composto por 2,5 mL de inóculo, 3,3 mL de borra de vinho, 0,5 mL de kiwi e 193,7 mL de água, além da relação C:N de 30:1, que produziu $973 \text{ mL}_N \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}$ de biogás. Ainda que tenha exibido valores positivos, a maioria das proporções de substratos testadas na co-digestão apresentou produção específica total negativa, ou seja, inferior a produção do inóculo.

Palavras-chave: Co-digestão, Reator, Biogás, Metano, Kiwi, Borra de Vinho, Valorização de Resíduos.

ABSTRACT

In Portugal, the kiwi production was 35,4 thousand tons in 2017, while between 2017 and 2018 the wine production reached 673 million litres. Of them, a large portion becomes waste and do not receive appropriate treatment. With increasing population and consequent waste generation, methods of disposal are no longer viable and eventually pushing valuation practices, where there are environmental, social and economic gains. The anaerobic codigestion (AcoD) is a valorization process where microorganisms realized degradation of a mix with two or more waste, called substrate, in an atmosphere without oxygen, producing biogas and a digested portion. Thus, this study was aimed to characterize the kiwi and wine lees, used like substrate, and the sludged collected in a septic tank and used like inoculum, as well as to evaluate the capacity of biogas production specific each of them and the mix with diferent portions. For this, three tests were carried out considering the variation of C:N and inoculum percentage. Although the values of digestion for each substrate be positives and validate their potential use in this type of recovery, the test 2 was the only that in all treatments of AcoD presented production higher than inoculum. The AcoD treatment with biggest biogas total specific production was T2.7, composed with 2,5 mL of inoculum, 3,3 mL of wine lees, 0,5 mL of kiwi and 193,7 mL of water, besides presenting C:N relation equal to 30:1, that produced 973 mL_N.g⁻¹ VS of biogas. Even though it has showed positives values, the most of proportion of substrate and inoculum tested in AcoD presented total specific production negative, in other words, was smaller than inoculum production.

Keywords: Codigestion, Reactor, Biogas, Methane, Kiwi, Wine Lees, Waste recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perdas e desperdício de comida per capita nas fases de consumo e pré-consumo, em diferentes regiões do mundo.....	17
Figura 2 - Destinação final dos resíduos na UE-28 entre 2004 e 2014.....	21
Figura 3 – Fases e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	24
Figura 4 – Esquema da sequência operacional de um reator em batelada.	31
Figura 5 – Representação esquemática de um reator tubular.	32
Figura 6 – Representação esquemática de um reator do tipo mistura completa.	32
Figura 7 – Representação esquemática de um reator de leito fixo.	33
Figura 8 – Representação esquemática de um reator de leito fluidizado.....	34
Figura 9 – Aspecto visual da lama anaeróbia utilizada como inóculo.	35
Figura 10 – Aspecto visual da fruta e do kiwi triturado, usado como substrato.....	36
Figura 11 – Aspecto visual da borra da produção do vinho usado como substrato.	37
Figura 12 – Aparato experimental usado na validação do inóculo.....	38
Figura 13 – Componentes do sistema de medição de biogás.	39
Figura 14 – Média da produção específica acumulada de biogás da DA do ensaio 1.....	47
Figura 15 - Média da produção específica acumulada de biogás da coDA do ensaio 1.....	48
Figura 16 - Média da produção específica acumulada de biogás da DA do ensaio 2.	50
Figura 17 - Média da produção específica acumulada de biogás da coDA do ensaio 2.....	51
Figura 18 - Média da produção específica acumulada de biogás da DA do ensaio 3.	53
Figura 19 - Média da produção específica acumulada de biogás da coDA do ensaio 3.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização dos materiais	37
Tabela 2 – Condições operacionais do ensaio 1	40
Tabela 3 – Condições operacionais do ensaio 2	41
Tabela 4 – Condições operacionais do ensaio 3	42
Tabela 5 – Resultados médios da caracterização dos substratos e do inóculo	45
Tabela 6 – Resultado da produção específica de biogás do ensaio 1.....	47
Tabela 7 – Teste Tukey para os tratamentos de co-digestão anaeróbia do ensaio 1.....	49
Tabela 8 – Resultado da produção específica de biogás do ensaio 2.....	50
Tabela 9 – Teste Tukey para os tratamentos de co-digestão anaeróbia do ensaio 2.....	52
Tabela 10 – Resultado da produção específica de biogás do ensaio 3.....	53
Tabela 11 – Teste Tukey para os tratamentos de co-digestão anaeróbia do ensaio 3.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	14
3	PROBLEMÁTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	15
3.1	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	16
3.1.1	Kiwi	18
3.1.2	Borra da Produção do Vinho.....	18
4	DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	20
5	DIGESTÃO ANAERÓBIA	23
5.1	CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA	27
5.2	FATORES AMBIENTAIS INFLUENCIANTES.....	28
5.2.1	Temperatura	28
5.2.2	Alcalinidade e pH.....	28
5.2.3	Relação Carbono-Nitrogénio	29
5.2.4	Teor de Sólidos.....	29
5.2.5	Tempo de Retenção Hidráulico (TRH).....	30
5.2.6	Toxicidade e Inibição	30
6	REATORES ANAERÓBIOS.....	31
6.1	REATOR EM BATELADA	31
6.2	REATOR TUBULAR OU PISTÃO	32
6.3	REATOR DE MISTURA COMPLETA	32
6.4	REATOR DE LEITO FIXO	33
6.5	REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	33
7	MATERIAL E MÉTODOS.....	35
7.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	35
7.1.1	Inóculo	35

7.1.2	Kiwi	36
7.1.3	Borra da Produção de Vinho	36
7.1.4	Parâmetros Físico-Químicos	37
7.2	ENSAIOS DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS	38
7.2.1	Ensaio 1.....	40
7.2.2	Ensaio 2.....	41
7.2.3	Ensaio 3.....	41
7.3	TRATAMENTO DOS DADOS.....	42
7.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	44
8	RESULTADOS	45
8.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
8.2	AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS	46
8.2.1	Ensaio 1.....	46
8.2.2	Ensaio 2.....	49
8.2.3	Ensaio 3.....	52
8.3	ANÁLISE COMPARATIVA	55
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
10	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A produção e o comércio mundial de frutas são atividades em crescimento constante, devido às necessidades da população. Estima-se que 6,8% dos frutos produzidos se tornam resíduos nos processos de manuseamento, distribuição e consumo (Sanjaya, Cahyanto, & Millati, 2016). Segundo De Laurentiis, Corrado e Sala (2018), apenas as categorias de frutas, juntamente com a de vegetais, são responsáveis por gerar cerca de 63% dos resíduos alimentares. As percentagens não são diferentes quando se trata das indústrias, onde também há um elevado descarte proveniente do seu processamento, podendo ser de 20 a 50% (Banerjee et al., 2017).

A destinação mais comum de frutas processadas ainda são os aterros, mas esta ação acaba por ser econômica e ambientalmente inviável, devido ao custo de transporte, aterramento e características do material, sendo associada a emissão de gases de efeito estufa. Desta forma, o fato de frutas apresentarem alta umidade e conteúdo orgânico faz com que as mesmas sejam biodegradáveis, podendo ser valorizadas por meio da digestão anaeróbia (Banerjee et al., 2017; Sanjaya et al., 2016).

O vinho, bebida resultante da fermentação do mosto de uvas, é produzido em sete etapas: recepção da fruta, esmagamento, fermentação, decantação, maturação, filtração e engarrafamento (Antunes, 2008). Na série 2017/2018, Portugal continental e ilhas chegaram a produzir cerca de 673 mil metros cúbicos de vinho (Instituto da Vinha e do Vinho [IVV], 2018).

Dentre os resíduos da produção de vinho, a borra, também denominada de borra de vinho, é o resultado da decantação do mosto, sendo composta de 70 a 90% de vinho, 4 a 5% de leveduras e 6 a 7% de detritos vegetais. Esta, tem como característica ser de consistência líquida-pastosa, além de apresentar CQO entre 200 e 420 g/L, SST entre 20 e 240 g/L e pH ácido próximo de 3,5 (Dias, 2018). Em função da elevada produção vinícola em Portugal e outros países, e a consequente geração de grandes volumes de resíduo, a que acresce o elevado grau poluente quando descarregado sem tratamento prévio, a borra de vinho passa a ser um material de interesse para os processos anaeróbicos.

A digestão anaeróbia (DA) é um procedimento biológico em que microrganismos realizam a decomposição de matéria orgânica de substratos na ausência de oxigênio. Os substratos utilizados geralmente são resíduos agroindustriais e alimentares, seguidos por

lamas de estações de tratamento de águas residuais. O resultado da digestão é a produção de biogás, sendo que o constituinte metano (CH_4) pode ser utilizado na geração de energia, e um material estabilizado com grande teor de nutrientes e potencial na agricultura (Masebinu, Akinlabi, Muzenda, Aboyade, & Mbohwa, 2018).

Apesar da DA contribuir com a geração de energia renovável, com o gerenciamento de resíduos, com o meio ambiente e de maneira socioeconómica, o processo é limitado devido a um conjunto de fatores: substratos, microrganismos, parâmetros de controlo e otimização do processo. A pesquisa para resolução destes problemas, a que corresponde uma maior produção de biogás, conduziu ao processo de co-digestão anaeróbia (coDA). A coDA corresponde à digestão de uma mistura de dois ou mais substratos, de modo a tornar o processo mais estável com os parâmetros nas gamas desejadas, além de elevar a concentração de CH_4 no gás final (Masebinu et al., 2018; Siddique & Wahid, 2018).

Desta forma, considerando a elevada produção e o potencial dos resíduos de frutas na digestão anaeróbia, bem como o estudo de combinações de substratos na co-digestão de resíduos, este trabalho tem como objetivo avaliar a mistura de resíduos de kiwi e borra da produção de vinho na geração de biogás.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal verificar o desempenho de um reator batch quanto a produção de biogás por meio de co-digestão anaeróbia com diferentes proporções de substratos, visando a valorização energética. Em relação aos objetivos específicos, pode-se ressaltar:

- Realizar a caracterização físico-química do inóculo;
- Realizar a caracterização físico-química dos resíduos de kiwi e da borra de vinho utilizados como substrato;
- Analisar as diferentes proporções de substrato e inóculo de forma a encontrar a mais adequada;
- Monitorar a produção de biogás gerada no reator;
- Calcular a produção específica acumulada e total para cada tratamento;
- Comparar os resultados obtidos entre si, com a digestão anaeróbia e com valores da literatura.

3 PROBLEMÁTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

O Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de junho, define resíduo como sendo qualquer substância ou objeto que um determinado gerador tem obrigação ou intenção de descartar. Segundo a mesma legislação, os resíduos podem ser classificados de acordo com sua origem, sendo ela: domiciliares ou urbanos, os gerados em habitações ou que apresentam composição semelhante; industriais, os provenientes de processos produtivos em indústrias, incluindo os da produção e distribuição de eletricidade, gás e água; agrícolas, os gerados na exploração agrícola, pecuária e outros similares; hospitalares, os provenientes de atividades de saúde em geral a seres humanos ou a animais; e de construção e demolição, os gerados em obras de engenharia civil.

Os resíduos ainda podem ser classificados segundo a sua periculosidade, podendo ser inertes ou perigosos. Resíduos inertes são aqueles que não sofrem transformações químicas, físicas ou biológicas, de modo a não contribuir com a poluição do ambiente em que se encontra e não prejudicar a saúde humana. Já os resíduos denominados perigosos, apresentam pelo menos uma das características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade (Decreto-Lei nº 73, 2011).

A crescente taxa de geração de resíduos sólidos nos países está diretamente ligada ao desenvolvimento econômico, ao aumento populacional e a consequente demanda por bens e consumos (Abdel-Shafy & Mansour, 2018; Minghua et al., 2009). Os 28 países que compõem a União Europeia produziram 891 milhões de toneladas de resíduos em 2014, exceto os provenientes de mineração (36%), que corresponde em média a 1,8 toneladas de resíduos por habitante. O setor da construção civil foi o que teve maior contribuição, com cerca de 34,7% do total, seguido das indústrias extrativas com 28,2%, indústrias transformadoras com 10,2%, tratamento de águas residuais e de resíduos com 9,1%, agregados familiares com 8,3% e outras atividades econômicas com 9,5% (Eurostat, 2018).

No ano de 2014, Portugal foi responsável pela geração de 14,6 milhões de toneladas de resíduos, sendo aproximadamente 1.402 quilogramas por habitante. Do total gerado no país, 36,3% foi proveniente das atividades econômicas, seguida dos domicílios com 32,3%, atividades de manufatura com 17,9%, construções e demolições com 10,3%, atividades de mineração com 1,9%, e o restante proveniente de energia. Na Alemanha, país mais populoso da União Europeia com 82.657.002 indivíduos em 2017, a quantidade de resíduos gerados

no mesmo período foi de 387,5 milhões de toneladas, que corresponde a 26 vezes o valor gerado em Portugal (Eurostat, 2018).

No Brasil, o Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos do ano de 2016 teve a participação de 3.670 municípios (65,9% do país), e destes, a coleta de resíduos domiciliares e públicos resultou no valor de 49,5 milhões de toneladas no ano (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento [SNIS], 2018). Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada [IPEA] (2012), no Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos onde informa que o Brasil coleta aproximadamente 184 mil toneladas de resíduos por dia, deste total, cerca de 51% é matéria orgânica, e 32% são materiais passíveis de reciclagem, como plásticos, papéis, metais e vidros.

A grande problemática dos resíduos no Brasil está relacionada ao aumento desordenado da população nas últimas décadas aliado a falta de planejamento. Esses dois fatores acabam por dificultar o manejo correto dos resíduos, ocorrendo conseqüentemente a destinação em locais inadequados (Ministério do Meio Ambiente [MMA], 2010). Conforme a declaração de um número limitado de órgãos gestores municipais, tem-se a informação de destinação final de 85,2% dos resíduos coletados no Brasil. Deste total, aproximadamente 60% são destinados a aterros sanitários, 9,6% a aterros controlados, 10,3% a lixões e apenas 3,4% encaminhados a locais de triagem e compostagem. Estima-se que a parcela restante seja de municípios de até 30 mil habitantes, onde não se obteve informação da destinação dada (SNIS, 2018). Em Portugal, no ano de 2014, cerca de 9,9 milhões de toneladas receberam tratamento, onde 55% passaram pelo processo de reciclagem, 31,8% foram dispostos em aterros, 10% foram incinerados e apenas 3,1% foram destinados à geração de energia (Eurostat, 2018).

3.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Os resíduos provenientes do processamento de produtos de origem animal e vegetal, como laticínios e frutas, respectivamente, são denominados resíduos agroindustriais (Rosa et al., 2011). A Europa é considerada líder mundial na produção de azeite, laticínios, carne, vinho e outras bebidas, e nos 28 Estados-Membros da UE, o setor agrícola chega a empregar cerca de 22 milhões de pessoas. Este setor, em conjunto com o alimentar, representa 44 milhões de postos de trabalho (Direção-Geral da Comunicação, 2016).

A geração dos resíduos agroindustriais se dá por toda a cadeia de fornecimento, da produção inicial até o consumo final. Estima-se que a cada ano, cerca de 1,3 bilhão de toneladas de alimentos produzidos no mundo sejam perdidos ou desperdiçados, o que equivale a um terço do total produzido. Esta perda acaba sendo decorrente de inúmeros problemas, seja na colheita, processamento, transporte, comércio e no consumidor final (Food and Agriculture Organization of the United Nations [FAO], 2011).

Em um estudo realizado pela FAO (2011), é possível analisar a perda e desperdício per capita de resíduos nas fases de produção e consumo de diferentes regiões (Figura 1). Os países com alta e média renda apresentam valores de desperdício relativamente semelhantes aos valores de produção e do varejo dos países de baixa renda, mas em relação ao desperdício a nível de consumidor final, exibem valores superiores. Este desperdício tem valores entre 95 e 115 quilogramas por ano na Europa e América do Norte, enquanto que na África Subsaariana e na Ásia os valores são entre 6 e 11 quilogramas por ano (FAO, 2011).

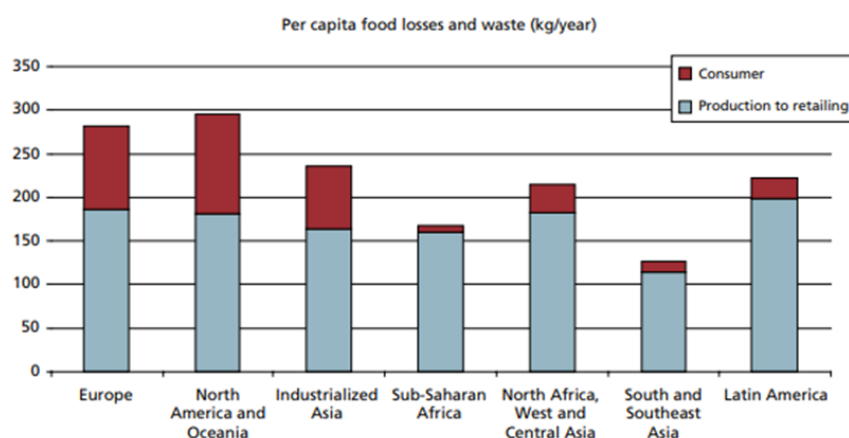


Figura 1 - Perdas e desperdício de comida per capita nas fases de consumo e pré-consumo, em diferentes regiões do mundo (FAO, 2011).

Dos resíduos agroindustriais gerados, as frutas, vegetais e tubérculos apresentam as maiores taxas de desperdício, sendo de 40 a 50% anualmente. A presença de frutas e vegetais, em específico, é justificada devido a sua alta perecibilidade, baixo custo e presença de uma parte não comestível, como a casca e sementes. Outro fator que contribui para a geração destes resíduos é o padrão de beleza e qualidade estabelecido pelos varejistas, que acaba influenciando na compra destes produtos (De Laurentiis et al., 2018; FAO, 2011).

3.1.1 Kiwi

Pertencente ao gênero *Actinidia*, o kiwi, denominado cientificamente como *Actinidia deliciosa* (A. Chev.) C. F. Liang e A. R. Ferguson, é uma baga que apresenta em seu interior uma polpa verde com sementes, envolta em epiderme castanha com pelos (Disqual, 2001). O aumento de sua importância é derivado de suas características, como alto teor de vitamina C, vitamina E, magnésio, fonte de fibras e baixo teor de gordura, além de possuir boa capacidade de conservação (Antunes, 2008; Disqual, 2001).

O kiwi é umas das principais culturas de Portugal, sendo produzido na região de Entre Douro, Minho e Beira Litoral (Ribeiro, 2017). Segundo as Estatísticas Agrícolas realizadas pelo Instituto Nacional de Estatística [INE] (2016), 2.369 hectares são voltados ao cultivo do kiwi, sendo 1.792 hectares apenas na região norte. Em relação ao ano de 2017, o país teve um aumento de 68% quanto a produção do ano anterior, com cerca de 35,4 mil toneladas de kiwi (INE, 2017). A fruta cultivada em Portugal tem sua colheita tardia, próximo a maturação, o que contribui para um sabor atenuado, sendo o principal diferencial em relação aos países concorrentes (Antunes, 2008).

A geração de resíduos de kiwi, assim como de resíduos agroindustriais, ocorre em todas as fases da produção, da colheita à comercialização. Estima-se que, para cada safra, 25% acaba se tornando resíduo (Coelho, 2015).

3.1.2 Borra da Produção do Vinho

Entre 2017 e 2018, Portugal chegou a produzir 6.736.772 hectolitros de vinho, cerca de 12% a mais que a safra anterior (2016/2017). O distrito que lidera a lista é Lisboa, com cerca de 1.163.699 hectolitros de vinho, onde destes, 471.625 hectolitros foram produzidos em Torres Vedras. O distrito de Bragança ocupa o 13º lugar no ranking de produção de vinho, com 163.150 hectolitros no período de 2017/2018 (IVV, 2018).

A Resolução OIV-CST 518-2016 (Organización Internacional de la Viña y el Vino [OIV], 2016), responsável por determinar os princípios gerais para uma vitivinicultura sustentável, salienta que neste setor há dois tipos de resíduos: os líquidos e os sólidos. Dos resíduos gerados na produção de vinho, o bagaço de uva, o talo de uva e a borra de vinho são os principais, com valores entre 20-45%, 2,5-7,5% e 3,5-8,5%, respetivamente. Estes, devido a presença de compostos orgânicos e concentrações de nitratos, fosfatos, carboidratos

e compostos fenólicos, apresentam risco de contaminação caso não sejam descartados corretamente (Besinella et al., 2017).

A borra de vinho é o resíduo proveniente da decantação de partículas contidas no vinho na etapa após a fermentação, ou em outras como armazenagem, tratamento e transporte. As borras são depositadas no fundo dos recipientes na forma de uma massa heterogênea, podendo ter um volume variável conforme as técnicas utilizadas, os fatores climáticos e o estado dos bagos. Estima-se que as borras representam de 5 a 8% do volume do vinho, e que a concentração de matéria orgânica na mesma varia de 1.200 a 17.900 miligramas por litro (Lechinhoski, 2015; Marçal, 2014; Silva, 2003).

Em relação ao descarte da borra, além da reciclagem, a Resolução OIV-CST 518-2016 fomenta o aproveitamento energético por meio da produção de biogás (OIV, 2016). Segundo Besinella et al. (2017), a borra de uva derivada da produção do vinho no sul do Brasil é capaz de produzir anualmente $1,06 \cdot 10^6$ metros cúbicos, o que corresponde a uma produção de energia anual de 6,39 gigawatt-hora e confirma o potencial energético do resíduo.

4 DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Uma destinação final ambientalmente adequada consiste no envio dos resíduos a processos admitidos por órgãos competentes, como reutilização, reciclagem, recuperação, valorização e eliminação, de modo a não prejudicar a população e o meio ambiente. Esta deve seguir uma série de normas e regras, conforme o resíduo a ser destinado, a fim de minimizar impactos ambientais adversos (Lei nº 12.305, 2010.).

A eliminação de um resíduo consiste em operações que visam a redução de seu volume, como deposição sobre o solo ou em seu interior (aterros), incineração em terra e mar, e armazenagem permanente. Segundo o princípio da hierarquia dos resíduos, apresentada na Directiva 2008/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, a eliminação deve ser o último recurso aplicado, sendo antecedido por ações de prevenção e redução, reutilização, reciclagem e valorização. A reciclagem consiste em uma forma de valorização, mas com a transformação de um material em outro produto, podendo ser para o seu fim original ou outro. Já a valorização consiste em uma operação que visa dar uma nova finalidade a um resíduo que seria descartado, usando-o como combustível ou outros meios de produção de energia (Directiva 75/442/CEE do Conselho).

Do total de resíduos tratados na UE-28 em 2014, cerca de 47,2% tiveram como destino a eliminação em aterros, 36,2% foram recuperados em processos de reciclagem, 10,2% foram enviados para enchimento, enquanto que 6,2% foram destinados a incineração, sendo 4,7% com recuperação de energia. Em Portugal, no mesmo período, 55% do resíduo gerado foi destinado a processos de reciclagem, 31,8% para aterros, 10% para incineração e apenas 3,1% de recuperação de energia. Na Figura 2 é possível observar a evolução das principais categorias de tratamento de resíduos entre os anos de 2004 e 2014 para UE, sendo que os processos de recuperação incluem incineração com recuperação de energia, reciclagem e enchimento. Mesmo apresentando elevada percentagem de resíduos eliminados, esta categoria em 2014 se apresentou inferior à de 2004 em 1,7%, enquanto que os processos de recuperação tiveram um aumento de 23,4% (Eurostat, 2018).

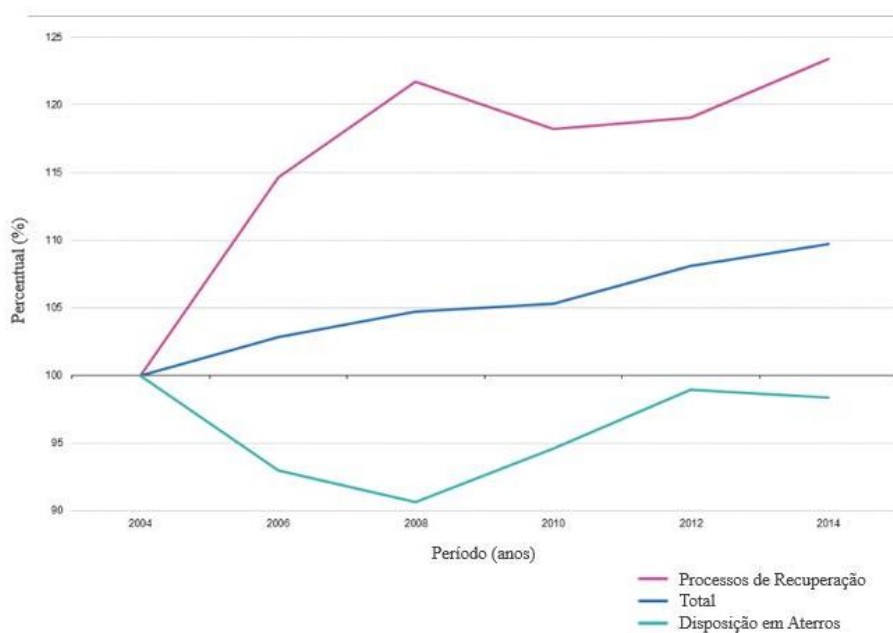


Figura 2 - Destinação final dos resíduos na UE-28 entre 2004 e 2014 (Adaptado de Eurostat, 2018).

As indústrias utilizam os processos de valorização de resíduos devido a vantagem que lhes é oferecida ao transformar um material de descarte em um novo produto de valor, o que influencia na economia da própria (Pintado & Teixeira, 2015). Das tecnologias disponíveis de valorização, as aplicadas atualmente em resíduos agroindustriais variam conforme o resíduo produzido, mas geralmente estão relacionadas com o aproveitamento no próprio processo, extração de compostos de alto valor, alimentação animal, adubação, compostagem e/ou aproveitamento energético (Anônimo, 2012).

Devido aos resíduos orgânicos apresentarem alto teor de decomposição, o não gerenciamento dos mesmos resulta em problemas como emissão de gases do efeito estufa (GEE), principalmente dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), odores e proliferação de vetores. Estima-se que uma tonelada de resíduo orgânico possa liberar de 50 a 110 m^3 de dióxido de carbono e de 90 a 140 m^3 de metano na atmosfera, fator que faz com que estes apresentem um grande potencial como matéria prima na produção de energia renovável, e que tem levado a otimização de técnicas para seu aproveitamento (Milanez, Guimarães, Maia, Souza, & Lemos, 2018; Zeynali, Khojastehpour, & Ebrahimi-Nik, 2017).

Segundo Morgan et al. (2018), a biomassa é qualquer forma de matéria orgânica encontrada na terra, sendo uma das principais fontes de material renovável utilizada para produzir energia. Desta forma, os resíduos orgânicos podem ser denominados biomassa, e estes são convertidos em compostos de valor por meio de duas vias: termoquímica e

biológica. Na via termoquímica, pode-se citar os processos de pirólise, combustão e gaseificação, onde há a quebra de moléculas por meio de calor e pressão; enquanto que na biológica os processos mais conhecidos são de fermentação, acetificação, respiração aeróbia e digestão anaeróbia, com a ação de microrganismos e enzimas na decomposição de moléculas (Morgan et al., 2018).

5 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia (DA) consiste em processos que visam a degradação da matéria orgânica por meio da ação de bactérias em ambiente ausente de oxigênio, convertendo-o em metano (60%) e dióxido de carbono (40%) (Hessami, Christensen & Gani, 1996; Gerardi, 2003; Gonzalez-Fernandez, Sialve, & Molinuevo-Salces, 2015; Zhang, Hu, & Lee, 2016).

A DA pode ocorrer na natureza em ambientes como pântanos, lagoas, lagos e fontes termais, e em locais controlados, como os reatores, na finalidade de tratar resíduos. Em razão dos processos que envolvem a mesma, os substratos adequados têm como pré-requisito a biodegradabilidade e, devido a isso, a DA é aplicada principalmente em efluentes industriais, resíduos alimentares, resíduos agrícolas e lama de esgoto (Achinas, S., Achinas, V., & Euverink, 2017; Chernicharo, 2007; Sawatdeenarunat, Surendra, Takara, Oechsner, & Khanal, 2015; Silva, 2015).

A conversão dos substratos envolve diferentes populações microbianas, sendo que as reações desencadeadas por elas são determinadas pelos próprios substratos, de modo a fornecer energia e alimento para os microrganismos ali presentes, levando ao produto final - CH_4 , CO_2 e células microbianas (Hobson & Wheatley, 1993; Malina & Pohland, 1992). Desta forma, o processo de degradação da matéria orgânica ocorre basicamente em quatro etapas denominadas hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, que estão representadas na Figura 3 e descritas a seguir.

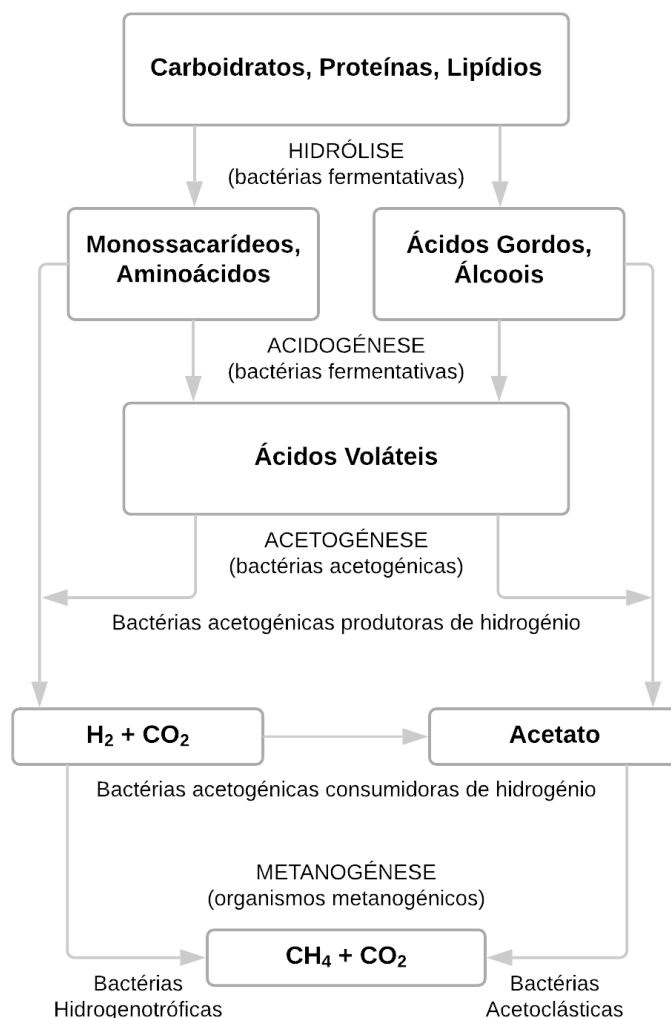


Figura 3 – Fases e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (Adaptado de Chernicharo, 2007).

Hidrólise:

É a primeira fase da digestão anaeróbia e consiste na quebra de macromoléculas (polímeros) presentes no material, como carboidratos (celulose e amido), proteínas e lípidos, por meio de enzimas extracelulares que são produzidas por bactérias anaeróbias facultativas e restritas. O resultado são moléculas de tamanho inferior e simplificadas, como açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa (Caldereiro, 2015; Malina & Pohland, 1992; Silva, 2015).

A duração desta etapa geralmente é de 2 a 3 dias, e esta pode ser afetada pelo teor de macromoléculas no ambiente anaeróbio, pelas relações superfície/volume e microrganismo/enzima, pela temperatura do reator, pH, entre outros (Chernicharo, 2007;

Monte, 2010; Silva, 2015). Além disso, pode haver uma fração particulada e/ou não biodegradável no meio, que acaba se tornando inerte nas condições anaeróbias do reator (Teixeira, Fonseca, & Vicente, 2007).

Acidogênese:

Também denominada de fermentação, é a etapa em que os produtos resultantes da fase anterior (hidrólise) são degradados por bactérias fermentativas e convertidos em ácidos graxos voláteis (ácidos propionico, butírico, valérico e láctico), álcoois, hidrogênio, gás sulfídrico, gás carbônico e amônia (Alves, 2016; Caldereiro, 2015; Coura, 2015).

A pressão de hidrogênio na acidogênese é um fator determinante e está diretamente relacionada com o consumo de H₂ pelas bactérias presentes no reator, que acabam por influenciar na quantidade e no tipo de produtos obtidos. Os digestores com boa condição operacional apresentam baixa concentração de H₂ devido ao uso do mesmo pelas bactérias. Caso o pH no ambiente anaeróbio atinja valores inferiores a 4, o processo fermentativo pode ser inibido (Alves, 2016).

Acetogênese:

Nesta fase, bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na acidogênese, transformando-os em acetato, hidrogênio e dióxido carbono. Os produtos formados nesta fase apresentam grande importância, pois servirão de substrato para a próxima fase (Chernicharo, 2007; Neitzel, 2015).

A acetogênese apresenta dois grupos distintos de bactérias, que são definidos conforme o seu metabolismo: bactérias acetogênicas hidrogenotróficas e bactérias homoacetogênicas. As hidrogenotróficas são responsáveis pela produção de ácido acético, H₂ e CO₂ a partir dos produtos gerados na outra fase; enquanto que as bactérias homoacetogênicas são estritamente anaeróbias e catalisam a formação de acetato a partir de H₂ e CO₂ (Abreu, 2007; Calegari, 2017).

Metanogênese:

Na fase final de estabilização, as bactérias metanogênicas convertem um número limitado de substratos em metano e dióxido de carbono, como acetato, dióxido e monóxido de carbono, hidrogênio, metanol e metilaminas (Chernicharo, 2007; Teixeira et al., 2007). A produção de metano pode ser realizada a partir do uso do hidrogênio e carbono por bactérias

hidrogenotróficas, e pelo uso do acetato através das bactérias acetoclásticas. Esta última, além de ser responsável por cerca de 70% do metano total produzido, realiza o controle do pH do meio com o consumo de ácido acético e produção de CO₂ (Calegari, 2017; Gonçalves, 2016)

Desta forma, o resultado do processo de digestão anaeróbia é o biogás e um resíduo estabilizado. O biogás, composto basicamente por metano e dióxido de carbono, pode ser utilizado na geração de calor, vapor, energia elétrica, como combustível e/ou ser injetado nas redes de gás natural. Já o resíduo digerido é formado por material não biodegradável e, dependendo da origem do resíduo inicial, pode ser valorizado por meio de compostagem e utilizado como fertilizante de solos (Alves, 2016; Calegari, 2017).

Perante outras tecnologias empregadas, a digestão anaeróbia é vantajosa por ser um processo natural que não necessita de elevada carga energética, por apresentar níveis reduzidos de danos ambientais e ter como resultado os produtos mencionados anteriormente (biogás e resíduo digerido). Para as lamas provenientes de tratamentos de esgotos, a DA permite a destruição dos microrganismos patogênicos e a redução da emissão de odores, tornando o material estável e de melhor manuseio (Andreoli, 2001; Coura, 2015; Monte, 2010).

Apesar dos pontos positivos, a DA não é um processo rápido, necessitando de grandes espaços e de um determinado tempo de retenção do resíduo. Além disso, a digestão se encontra dependente de vários fatores que podem inibir a decomposição esperada do resíduo, como as perturbações provenientes de substâncias tóxicas, o grau de biodegradabilidade, composição e tamanho de partículas do substrato, e ainda fatores ambientais como temperatura, o que acaba influenciando na concentração de metano no biogás gerado. Estudos vêm sendo realizados visando o aperfeiçoamento da DA, de maneira a suprir o desequilíbrio nutricional, a ausência de microrganismos e o efeito dos fatores atuantes no reator, como a co-digestão, que será detalhada a seguir (Caldereiro, 2015; Hagos, Zong, Li, Liu, & Lu, 2017; Monte, 2010).

5.1 CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

A co-digestão anaeróbia (coDA) é um processo que se diferencia da digestão anaeróbia apenas pelo número de substratos utilizados, onde dois ou mais são tratados simultaneamente no mesmo reator. A inserção de mais de um resíduo orgânico tem como objetivo otimizar a digestão, de modo a adequar a relação C:N no ambiente e, conseqüentemente, aumentar a produção de metano (Coura, 2015; Silva, 2015; Zhang, et al., 2016). Além disso, a coDA propicia melhores condições no reator, contribuindo com a estabilização de processos, balanço de nutrientes provenientes dos substratos, teor de umidade e redução da emissão de gases de efeito estufa (Hagos et al., 2017).

Leiva, Koupaie e Eskicioglu (2014) realizaram ensaios de co-digestão com lixiviado de aterro, bolo de lodo municipal, lodo ativado de espessamento e bolo de tela de uma estação de tratamento de adegas. Por fim, aplicaram uma análise de custo-benefício para a construção e operação de um co-digestor com os quatro resíduos, e dois reatores separando os resíduos industriais e municipais. A vantagem da co-digestão foi comprovada quando a redução do capital total e o custo operacional foi de 22% em relação aos outros dois reatores, o equivalente a US \$10,52 milhões, e a receita obtida foi de US \$ 1,05 milhão superior ao outro cenário.

Neshat, Mohammadi, Najafpour, e Lahijani, (2017) ressaltam que a digestão anaeróbia de esterco animal acaba por ser dificultada devido ao elevado teor de nitrogênio, complicando a relação C:N. A adição de materiais lignocelulósicos, como a palha de trigo, que apresentam grande teor de carbono, pôde aumentar o rendimento da produção de biogás em 10%. Bres et al. (2018) realizaram ensaios com esterco de galinha em reator semicontínuo com agitação, executando simultaneamente a co-digestão deste mesmo substrato com resíduos de frutas e hortaliças. Com isso, verificou-se um aumento em 30% da produção de biogás em comparação à digestão apenas do esterco.

Já Tasnim, Iqbal e Chowdhury (2017) realizaram testes de co-digestão com esterco bovino (CM), esgoto (SS), jacinto de água (WH) e resíduo de cozinha (KW) em reator descontínuo com regime mesofílico, alternando a combinação entre os substratos. Comparando os resultados dos ensaios com WH+CM+SS e KW+CM, foi possível observar que após 254 horas, o reator composto por três substratos produziu cerca de 812 ml de biogás, enquanto que o com dois substratos produziu apenas 335 ml. Em relação a percentagem de metano, o ensaio com três substratos apresentou 65% de CH₄, 5% a mais que o outro.

Em suma, percebe-se que a utilização de mais de um substrato traz benefícios para a produção de biogás. Porém, devido a existência de inúmeros tipos de substratos, há a necessidade de verificar suas características, disponibilidade e o potencial energético, facilitando o processo de co-digestão.

5.2 FATORES AMBIENTAIS INFLUENCIANTES

5.2.1 Temperatura

A temperatura é um fator importante, pois está diretamente relacionada com a atividade dos microrganismos presentes durante a digestão. A variação da mesma pode afetar a degradação dos substratos e, conseqüentemente, a produção de metano.

A DA pode ocorrer em três gamas de temperaturas: psicrófila, com variação entre 12 e 18°C; mesófila, com variação entre 25 e 40°C; e termófila, com variação entre 55 e 65°C (Gonçalves, 2016; Silva, 2016). Tanto a faixa mesófila quanto a termófila, segundo Malina e Pohland (1992), são consideradas ótimas para os processos microbiológicos devido a disponibilidade de substratos para a conversão. Na faixa termofílica, apesar de se obter níveis maiores de produção de metano e inativação de patógenos, o custo de manter o sistema em temperaturas elevadas não a torna viável (Coura, 2015; Gonçalves, 2016; Malina & Pohland, 1992).

A faixa que apresenta temperaturas inferiores a 20°C são caracterizadas por reduzir o crescimento de microrganismos presentes no meio, e conseqüentemente a utilização do substrato e produção de metano. Desta forma, a gama considerada ideal é a mesófila, mais precisamente entre 35 e 37°C, que apresenta um bom desempenho e baixo custo energético (Coura, 2015; Gonçalves, 2016).

5.2.2 Alcalinidade e pH

A produção de ácidos orgânicos por meio da digestão de substratos faz com que haja uma redução no pH do reator. Neste ponto, a alcalinidade se torna um fator essencial por realizar o controle do pH, mantendo-o na faixa desejável para as populações metanogênicas, entre 6,8 e 7,2. Caso não haja alcalinidade suficiente no meio, a queda do pH em valores inferiores a 6,8 acaba favorecendo as bactérias acidogênicas e reduzindo a produção de metano pelas bactérias metanogênicas (Silva, 2016; Souza, 1984).

Com o ambiente ácido, a atividade enzimática se torna nula, e com o meio alcalino há a produção de substâncias não desejáveis, como o anidro sulfuroso e o hidrogênio. Portanto, os valores de pH considerados ótimos para a digestão anaeróbia devem estar próximos a neutralidade, entre 6,8 e 7,5 (Gonçalves, 2016; Heydt, Cremonez, Parisotto, Meier, & Teleken, 2015).

5.2.3 Relação Carbono-Nitrogênio

A comunidade microbiana no reator depende de diferentes quantidades de macro e micronutrientes para seu desenvolvimento (Malina & Pohland, 1992). Uma importante relação de nutrientes é a de carbono-nitrogênio, aqui representada por C:N. Na digestão anaeróbia, o carbono acaba sendo utilizado de 20 a 25 vezes a mais que o nitrogênio, o que leva a proporção ideal ser de 20:1 a 30:1 (Coura, 2015; Reis, 2012).

Na DA, o nitrogênio é consumido pelos microrganismos na sintetização das proteínas e, caso a relação não seja adequada, há uma queda no desempenho do reator. Em razões elevadas de C:N, há um rápido consumo de nitrogênio pelas bactérias metanogênicas, ocasionando na ausência para reagir com o carbono, o que resultará na redução da produção de biogás. Por outro lado, em razões baixas de C:N, o nitrogênio se acumulará na forma de nitrogênio amoniacal, alterando o pH do reator (Coura, 2015; Heydt et al., 2015; Sgorlon, Rizk, Bergamasco, & Granhen Tavares, 2011).

A vantagem da CoDA neste fator é a possibilidade de equilibrar os substratos adicionados, de maneira a proporcionar uma boa relação C:N no reator.

5.2.4 Teor de Sólidos

O teor de sólidos é um parâmetro importante por estar relacionado com a produção de biogás. Do total, os sólidos voláteis são a porção suscetível a ser biodegradada pelos microrganismos nos reatores, e com a sua quantidade é possível estimar a geração de biogás a partir de um substrato (Gueri et al., 2017).

Um sistema de digestão anaeróbia pode ser realizado em três categorias de sólidos totais: baixo teor, apresentando menos que 15% de sólidos; médio teor, entre 15 a 20% de sólidos; e alto teor, quando são inseridos entre 20 a 40% de sólidos (Coura, 2015). Segundo Silva (2016), por mais que o funcionamento de um reator em situação de alto teor de sólidos

seja atrativo devido à redução no volume de água do substrato e a conseqüente redução nas dimensões do reator, a situação apresenta dificuldades na sua operação e há estudos que comprovam uma maior otimização do tempo em reatores com baixo teor de sólidos.

5.2.5 Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)

É definido como o tempo necessário que o resíduo deve permanecer ou passar pelo digestor, de modo a ocorrer a digestão do material. O TRH está diretamente relacionado com o teor de sólidos totais no substrato, e varia conforme a tecnologia aplicada, o tipo de resíduo inserido e a temperatura do meio (Gonçalves, 2016; Heydt et al., 2015).

Quando há o uso de baixo tempo de retenção hidráulico no reator, a retirada do substrato pode acarretar na remoção da biomassa microbiana que ainda não sofreu multiplicação (Mazareli, 2015). Segundo Caldereiro (2015), o tempo de retenção para reatores em ambientes mesofílicos pode variar de 10 a 40 dias.

5.2.6 Toxicidade e Inibição

Substâncias inibitórias ou tóxicas podem ocorrer nos reatores devido as próprias reações, de modo a impossibilitar ou retardar a digestão anaeróbia. Segundo Lettinga et al. (1997), é possível distinguir três tipos de toxicidades: metabólica, fisiológica e bactericida. A metabólica é proveniente de uma competição entre um processo metabólico que pode ser reversível com a retirada do tóxico, como por exemplo o nitrogênio amoniacal e os sais. A fisiológica é uma inibição que ataca componentes subcelulares, como membranas e enzimas, destruindo-os. O processo também é reversível após a remoção do tóxico, porém a longo prazo. Um exemplo de inibidores fisiológicos são os compostos fenólicos. Já a toxicidade bactericida é aquela que acaba por destruir as células e, só há recuperação ainda que a longo prazo, se células sobreviventes crescerem (Teixeira et al., 2007).

Em reatores anaeróbios, os ácidos voláteis, o sulfureto de hidrogênio e o nitrogênio amoniacal são os inibidores mais comuns, estando relacionados com o pH do meio. Para evitá-los, é necessário manter o pH do reator na gama adequada (Teixeira et al., 2007).

6 REATORES ANAERÓBIOS

Os reatores são tanques onde ocorrem fenômenos químicos ou biológicos, de modo a apresentar uma redução de massa de algumas substâncias e a produção de outras. Os reatores químicos são assim denominados devido a ocorrência de reações químicas em seu interior; já os reatores biológicos, são aqueles em que microrganismos realizam a decomposição da matéria orgânica presente, podendo ser de modo aeróbio, ou seja, na presença de oxigênio, e anaeróbio, na ausência de oxigênio (Campos, 1999).

A escolha do tipo de reator a ser utilizado é dependente de diversos fatores, como a área disponível para a implantação do mesmo, o resíduo a ser tratado, os custos e manutenção, o consumo de energia e os impactos ambientais que esta instalação está sujeita (Campos, 1999). Os reatores podem ser classificados de três maneiras, podendo ser pelo modo de operação (contínuo ou batelada), tipo de fases (homogêneo ou heterogêneo), ou pela geometria do reator (Nanda, 2008). A seguir serão apresentados os modelos mais utilizados de reatores, onde apenas o primeiro tem sua operação em batelada, e o restante a alimentação é realizada de modo contínuo.

6.1 REATOR EM BATELADA

Este reator, também conhecido como *batch*, têm como característica o fluxo descontínuo, ou seja, todos os reagentes são inseridos de uma vez (Figura 4). Após a agitação e o tempo de retenção necessário, os produtos gerados são removidos e o reator esvaziado (Pereira, 2011).

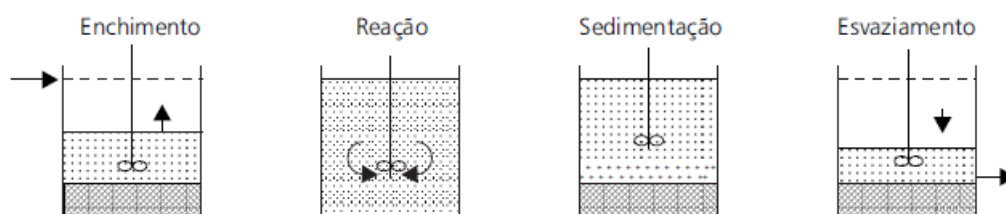


Figura 4 – Esquema da sequência operacional de um reator em batelada (Campos, 1999).

6.2 REATOR TUBULAR OU PISTÃO

Em inglês, *Tubular Reactor* ou *Plug Flow Reactor* (PFR), se diferencia do anterior por apresentar um fluxo contínuo, de modo que os reagentes passem por um tubo sem agitação, com mesmo sentido e velocidade (Figura 5) (Pereira, 2011).

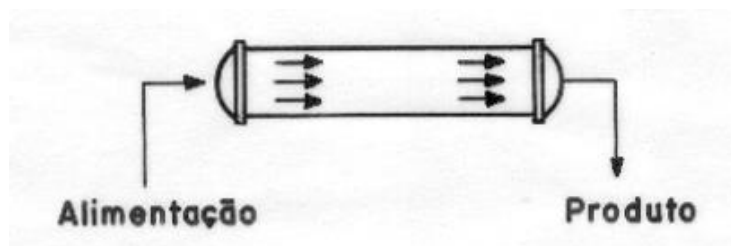


Figura 5 – Representação esquemática de um reator tubular (Pereira, 2011).

6.3 REATOR DE MISTURA COMPLETA

O Reator de Mistura Completa (*Continuous Stirred Tank Reactor* - CSTR) é um reator que apresenta um escoamento contínuo e, como o próprio nome incita, que realiza a mistura dos reagentes adicionados, buscando a homogeneidade (Figura 6). Para sua operação, é necessário que a taxa de reação seja a mesma para todo o reator, bem como a composição formada no seu interior seja uniforme e igual a de saída (Campos, 1999; Pereira, 2011).

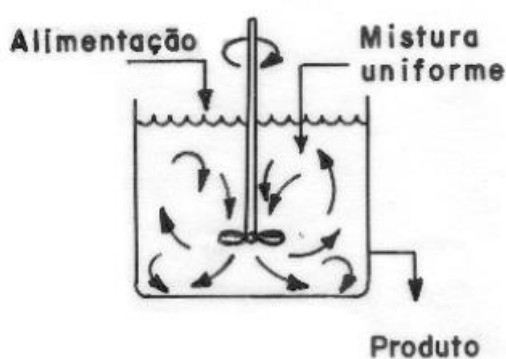


Figura 6 – Representação esquemática de um reator do tipo mistura completa (Pereira, 2011).

6.4 REATOR DE LEITO FIXO

O Reator Anaeróbico de Leito Fixo (RALF), ou *Packed Bed Reactor* (PBR), se diferencia do Reator Tubular ao apresentar um enchimento em seu interior, fazendo com que a biomassa fique retida e aderida a superfície deste suporte (Figura 7). Diversos meios suportes podem ser utilizados no reator, como esponja de poliuretano, argila expandida, anéis de plástico e até pedras. Além disso, é possível encontrar este reator configurado na horizontal ou na vertical, tendo seu fluxo ascendente ou descendente (Alves, 1998).

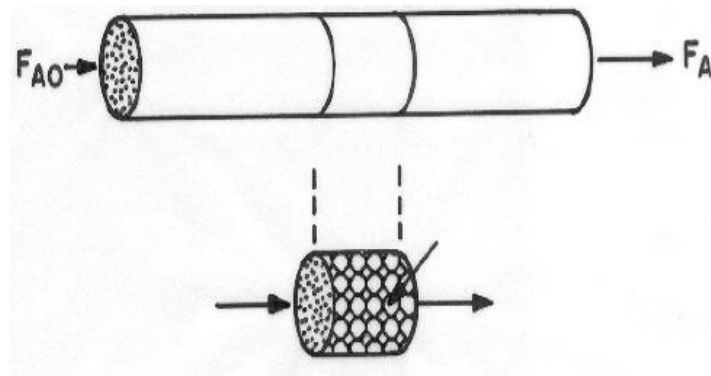


Figura 7 – Representação esquemática de um reator de leito fixo (Pereira, 2011).

6.5 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Neste reator, também denominado de Leito Expandido, o afluente entra de forma contínua, com velocidade suficiente para realizar a fluidização, e a biomassa ativa acaba por fixar em suportes presentes no meio (Figura 8). Os suportes podem ser de areia, vidro, carvão ativado, ou outro que possua características porosas. Desta forma, o reator apresenta uma fase sólida, composta pelo material suporte e a biomassa aderida, e uma fase líquida, constituída pelo afluente a ser tratado (Alves, 1998; Gebara, 2006).

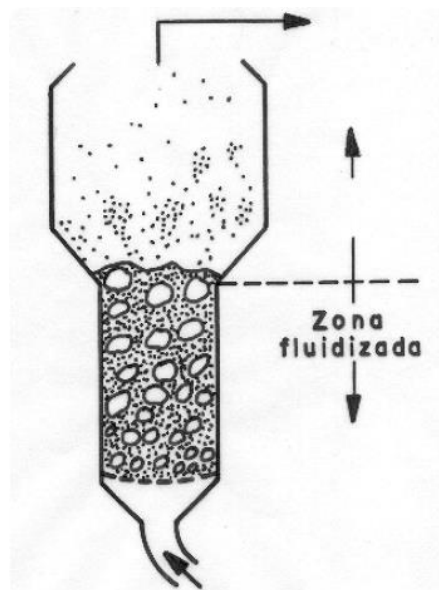


Figura 8 – Representação esquemática de um reator de leito fluidizado (Pereira, 2011).

Dentre as inúmeras configurações de reatores de leito fluidizado, uma das mais utilizadas é o Reator Anaeróbio de Leito de Lamas de Fluxo Ascendente (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket* – UASB). Neste, a biomassa forma agregados de maior dimensão que não se aderem a nenhum meio suporte, e acabam por decantar no reator, formando uma zona de elevada concentração. A parte superior do reator é predominada por material de menor partícula, apresentando uma menor concentração de biomassa. A alimentação é realizada na zona mais concentrada, fazendo com que o gás produzido e o afluente tratado sejam eliminados pela parte superior (Alves, 1998; Gonçalves, 2016).

7 MATERIAL E MÉTODOS

7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

7.1.1 Inóculo

O inóculo utilizado nos ensaios foi a lama proveniente da fossa séptica instalada na zona rural do distrito de Bragança (Figura 9). A inserção do mesmo no reator faz com que haja uma adição de microrganismos que serão responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente nos substratos, e posteriormente a geração de biogás.



Figura 9 – Aspecto visual da lama anaeróbia utilizada como inóculo.

Coletou-se cerca de 10 litros de lama no mês de março de 2019, de modo a ser suficiente para realizar a caracterização e os ensaios. A mesma foi armazenada no frigorífico do Laboratório de Processos Químicos (LPQ) a uma temperatura de 4°C. O volume de inóculo utilizado nos reatores foi definido conforme os resultados provenientes de sua caracterização, feita a partir dos parâmetros físico-químicos definidos e apresentados no item 7.1.4.

7.1.2 Kiwi

O kiwi foi um dos substratos selecionados para a co-digestão devido a sua alta produção em Portugal. Este foi adquirido em janeiro de 2019 em uma unidade de distribuição alimentar na própria cidade de Bragança.

Para a caracterização e posterior utilização do fruto inteiro (casca e parte comestível) no reator, foi preciso reduzir o tamanho da fruta com auxílio de uma faca, cortando-a em pedaços menores. Em seguida, a mesma foi adicionada ao liquidificador modelo *Facilic Glass 500W* da marca Moulinex, para a trituração até obtenção de uma massa pastosa e homogênea (Figura 10).



Figura 10 – Aspeto visual da fruta e do kiwi triturado, usado como substrato.

A massa de kiwi foi inserida em um frasco de plástico e armazenada no frigorífico do LPQ a uma temperatura de 4°C. Assim como o inóculo, o volume de kiwi utilizado nos ensaios foi dependente dos resultados obtidos na caracterização, por meio dos parâmetros indicados no item 7.1.4.

7.1.3 Borra da Produção de Vinho

O outro substrato utilizado no processo de co-digestão foi a borra da produção de vinho, coletada em janeiro de 2019 na Cooperativa Agroindustrial em Macedo de Cavaleiros (Figura 11). Cerca de 10 litros foram recolhidos no local e armazenados em recipiente de plástico, sendo posteriormente conservados no frigorífico do LPQ a 4°C.



Figura 11 – Aspeto visual da borra da produção do vinho usado como substrato.

A caracterização deste substrato foi realizada conforme os parâmetros físico-químicos apresentados no item 7.1.4.

7.1.4 Parâmetros Físico-Químicos

Para a caracterização do inóculo e dos substratos, foram executados os parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 1, sendo realizados em triplicata para maior precisão dos resultados.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização dos materiais.

Parâmetro	Unidade	Método utilizado
pH	-	Medidor com elétrodo da marca Hanna, modelo EDGE
Temperatura	°C	Medidor com elétrodo da marca Hanna, modelo EDGE
Sólidos Totais (ST)	g.L ⁻¹	Método 2540 – B, Standard Methods
Sólidos Voláteis (SV)	g.L ⁻¹	Método 2540 – E, Standard Methods
Alcalinidade Total	g.L ⁻¹	Método 2320 – B, Standard Methods
Ácidos Gordos Voláteis (AGV)	g.L ⁻¹	Dilallo e Albertson, 1961
Carência Química de Oxigênio (CQO)	g.L ⁻¹	Método 5220 – D, Standard Methods
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	g.L ⁻¹	Método 4500-N _{org} B, Standard Methods
Fósforo Total	g.L ⁻¹	Método 4500-P.E, Standard Methods

Para verificar a eficiência do inóculo, realizou-se um ensaio de deslocamento de volume com adição de celulose microcristalina, conforme recomenda a norma VDI 4630 (2006). O ensaio foi montado com reatores de 250 mL de capacidade, em triplicata e na temperatura de 37°C, onde cada um recebeu 100 mL da lama coletada, e em apenas três foi adicionado 1 g da celulose microcristalina (Figura 12).



Figura 12 – Aparato experimental usado na validação do inóculo.

Mediu-se durante 19 dias o volume deslocado de hidróxido de sódio (NaOH). O uso do NaOH é necessário, pois este captura o componente dióxido de carbono do biogás, correspondendo apenas a quantidade de metano produzido nos reatores. A coleta de dados cessou quando o volume diário produzido foi inferior a 1% do volume total acumulado.

7.2 ENSAIOS DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Os ensaios em regime de batelada foram baseados no aparato apresentado pela norma VDI 4630 (2006) para medição por meio de instrumento de pressão, com adaptações necessárias. Para isso, utilizou-se de frascos de vidro âmbar com capacidade de 250 mL cada e tampa com septo de borracha (Figura 13 – A). Após serem montados, os reatores foram inseridos no equipamento de banho termostático Precistern, da marca J.P Selecta, sendo mantidos em regime mesofílico a 37 °C, com variação de ± 1 °C (Figura 13 – B). Para garantir

uma temperatura homogênea nos reatores, o volume de água do banho termostático foi mantido no nível de volume do conteúdo dentro dos frascos.

A coleta de biogás foi realizada diariamente durante todo período de ensaio, por meio de uma seringa de vidro esmerilhada de 20 mL onde, ao perfurar a tampa dos reatores, o volume produzido no interior dos frascos se deslocou, empurrando o embolo até estabilizar com a pressão externa (Figura 13 – C). A agitação manual dos frascos antes da coleta se fez necessária para, além de proporcionar um melhor contato entre os componentes, desprender o gás do líquido.

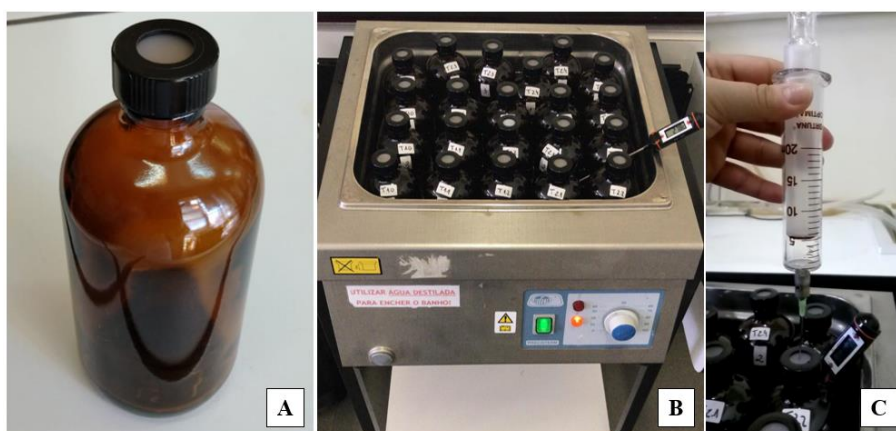


Figura 13 – Componentes do sistema de medição de biogás. Legenda: A – Frasco reator; B – Reatores no banho termostático; C – Coleta do biogás.

Buscou-se verificar a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia do inóculo e de cada substrato, bem como pela co-digestão de diferentes proporções dos mesmos. Devido aos reatores serem montados em triplicata e haver uma limitação no número dos mesmos, os ensaios foram realizados em três etapas com composições diferentes, descritas a seguir. Cada uma apresentou um tempo máximo de duração e, entre os tratamentos utilizados, o critério determinante para encerramento do reator foi a produção diária apresentando valor igual ou inferior a 1% da produção acumulada do próprio tratamento.

Outro critério utilizado na montagem foi a proporção de sólidos voláteis adicionada ao reator. Conforme recomendado pela norma VDI 4630 (2006), o teor de SV do inóculo no reator deve ser entre 1,5 a 2% do volume total utilizado no teste, e a relação entre SV do substrato e do inóculo deve ser menor ou igual a 0,5.

7.2.1 Ensaio 1

O ensaio 1 foi realizado durante 15 dias, entre 26 de março e 09 de abril de 2019, e contou com dois testes, sendo um de digestão anaeróbia com três tratamentos e nove frascos, e o outro de co-digestão anaeróbia com quatro tratamentos e 12 reatores. O primeiro teve como finalidade medir a produção de biogás de cada substrato utilizado e do próprio inóculo, individualmente. Dos 250 mL de volume total de cada reator, 100 mL foram preenchidos com seu respectivo componente e o restante (150 mL) de *headspace*.

Já os ensaios para a co-digestão foram compostos de modo a testar a relação C:N e a proporção de inóculo inserida. Deste modo, nos reatores com os tratamentos denominados T2.1 e T2.2 foram adicionados quantidades diferentes de substrato/inóculo de modo a apresentar uma relação C:N de 30:1 e 20:1, respectivamente. Já os reatores com os tratamentos T2.3 e T2.4, receberam 90 mL e 80 mL de inóculo, respectivamente, sendo ambos completados com kiwi e borra de vinho na mesma proporção até o volume total de 100 mL.

A Tabela 2 apresenta a condição operacional do ensaio 1, quanto a proporção adicionada aos reatores.

Tabela 2 – Condições operacionais do ensaio 1.

Etapa	Tratamento	Volume (mL)			Sólidos Voláteis (g)	
		Inóculo	Borra de Vinho	Kiwi	Inóculo	Substratos
Inóculo	T0.1	100,0	-	-	2,5	-
DA	T1.1	90,0	-	10,0	2,3	1,03
	T1.2	90,0	10,0	-	2,3	0,26
coDA	T2.1	81,0	18,0	1,0	2,1	0,6
	T2.2	87,0	12,0	1,0	2,2	0,4
	T2.3	90,0	5,0	5,0	2,3	0,6
	T2.4	80,0	10,0	10,0	2,0	1,3

O pH do meio, em todos os reatores, foi ajustado para 7,0 com hidróxido de sódio 40% (NaOH), e a alcalinidade com 0,6g de carbonato de cálcio (CaCO₃). A medição de biogás neste ensaio foi realizada diariamente, sendo repetida mais de uma vez nos quatros primeiros dias devido ao volume produzido.

7.2.2 Ensaio 2

O ensaio 2 foi realizado durante 19 dias, no período entre 09 de abril de 2019 e 28 de abril de 2019, contando também com um teste de digestão e outro de co-digestão anaeróbia, sendo no total 21 reatores com sete tratamentos. Diferente do anterior, neste ensaio o volume útil foi de 200 mL (*headspace* = 50 mL) e a quantidade de inóculo adicionada foi fixada em 2,5 mL. Para alcançar o volume desejado, os frascos foram completados com água destilada em temperatura ambiente. A Tabela 3 a seguir apresenta a proporção adicionada aos reatores.

Tabela 3 – Condições operacionais do ensaio 2.

Etapa	Tratamento	Quantidade (mL)			Água (mL)	Sólidos Voláteis (g)	
		Inóculo	Borra de Vinho	Kiwi		Inóculo	Substratos
Inóculo	T0.2	2,5	-	-	197,5	0,06	-
DA	T1.3	2,5	-	1,0	196,5	0,10	0,10
	T1.4	2,5	1,0	-	196,5	0,10	0,03
coDA	T2.5	2,5	0,2	0,8	196,5	0,10	0,10
	T2.6	2,5	0,8	0,2	196,5	0,10	0,04
	T2.7	2,5	3,3	0,5	193,7	0,10	0,14
	T2.8	2,5	0,7	0,2	196,6	0,10	0,04

Em relação a co-digestão, os tratamentos T2.5 e T2.6 tiveram a proporção de substrato adicionada como fator de avaliação, enquanto que nos tratamentos T2.7 e T2.8 foram avaliadas novamente as relações C:N de 30:1 e 20:1, respectivamente. O pH dos reatores também foi ajustado para 7,0 com a adição de NaOH 40%, e a alcalinidade com 0,6g de CaCO₃. A medição de biogás foi realizada diariamente, sendo repetida mais de uma vez nos quatros primeiros dias devido ao volume produzido.

7.2.3 Ensaio 3

Para o último ensaio, não houve um tratamento apenas com o inóculo. Como a lama utilizada foi sempre a mesma, optou-se por adaptar os resultados obtidos para o ensaio T0.1 para uma produção de 160 mL (T0.3), levando em consideração a proporção de sólidos voláteis utilizada. Deste modo, este ensaio foi composto por testes de digestão e co-digestão anaeróbia, e realizado entre os dias 31 de maio e 17 de junho de 2019. O volume útil

continuou sendo de 200 mL (*headspace* = 50 mL), porém a quantidade de inóculo e substratos adicionada foi suficiente para preenchê-lo, sem adição de água.

Na coDA, além da análise da proporção de inóculo/substratos, a adição de sulfato de amônio ((NH₄)₂ SO₄) para ajustar a relação C:N em 30:1 também foi avaliada. Desta forma, os tratamentos T2.9 e T2.10 foram compostos pela relação 80:10:10 (inóculo:borra:kiwi), e os reatores de T2.11 e T2.12 receberam a relação 80:19:1 (inóculo:borra:kiwi). Os seis frascos de T2.9 e T2.11 receberam cada 9,1g de sulfato para ajustar a relação C:N. A Tabela 4 a seguir apresenta a proporção adicionada de cada componente aos reatores dos específicos tratamentos.

Tabela 4 – Condições operacionais do ensaio 3.

Etapa	Tratamento	Quantidade (mL)			Sólidos Voláteis (g)	
		Inóculo	Borra de Vinho	Kiwi	Inóculo	Substratos
DA	T1.5	160,0	-	40,0	4,1	4,1
	T1.6	160,0	40,0	-	4,1	1,0
coDA	T2.9	160,0	20,0	20,0	4,1	2,6
	T2.10	160,0	20,0	20,0	4,1	2,6
	T2.11	160,0	38,0	2,0	4,1	1,2
	T2.12	160,0	38,0	2,0	4,1	1,2

Os reatores deste ensaio, assim como nos outros, também tiveram o pH ajustado para 7,0 com a adição de NaOH, e 0,6g de CaCO₃ para a alcalinidade. A medição de biogás foi realizada mais de uma vez nos seis primeiros dias, sendo realizada apenas uma vez nos dias seguintes.

7.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Para fins de padronização dos resultados, os volumes diários coletados foram normalizados considerando as condições normais de temperatura e pressão (PTN) do meio. Para isso, utilizou-se da Equação 1 a seguir fornecida pela norma VDI 4630 (2006).

$$V_N = V \times \frac{(p - p_w) \times T_0}{p_0 \times T} \quad (1)$$

Onde:

V_N é o volume normalizado de biogás – mL;

V é o volume de biogás medido diariamente – mL;

p é a pressão atmosférica – 1023,25 mbar;

p_w é a pressão de vapor da água – mbar;

T_0 é a temperatura normalizada – 273 K;

p_0 é a pressão atmosférica normalizada – 1013,25 mbar;

T é a temperatura dos reatores – K.

Segundo Edwiges (2017), o vapor de água em condições normais de temperatura e pressão pode gerar influência no volume de biogás. Sendo assim, a Equação 2 se fez necessária no cálculo do componente p_w da equação anterior, de modo a obter valores mais precisos da produção do biogás.

$$p_w = 10^{8,1962 - \frac{1730,63}{T - 39,724}} \quad (2)$$

Onde:

p_w é a pressão de vapor – mbar;

T é a temperatura dos reatores – K.

Em seguida, obteve-se a produção específica de biogás para todos os reatores, utilizando para o inóculo a relação entre o volume normalizado e a quantidade de sólidos voláteis adicionada ao reator. Para os outros tratamentos (DA e coDA), utilizou-se da Equação 3.

$$P_{Er} = \frac{V_N - (m_{SVi} \times P_{Ei})}{m_{SVs}} \quad (3)$$

Onde:

P_{Er} é a produção específica de biogás – mL_N.g⁻¹ SV;

P_{Ei} é a produção específica de biogás do inóculo – mL_N. g⁻¹ SV;

V_N é o volume de biogás normalizado – mL_N;

m_{SVi} é a massa de sólidos voláteis do inóculo adicionada ao reator – g SV;

m_{SVs} é a massa de sólidos voláteis do(s) substrato(s) adicionada ao reator – g SV.

7.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com os valores de produção normalizados, foi empregado o uso do software SPSS® na execução da análise de variância (ANOVA) para os tratamentos de co-digestão anaeróbia dos três ensaios. Esta teve como finalidade avaliar a produção de biogás, de forma a identificar diferenças significativas entre os tratamentos. Posteriormente, aplicou-se o teste de Tukey com significância de 95% visando distinguir qual tratamento teve melhor desempenho.

8 RESULTADOS

8.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O inóculo e os substratos utilizados nos ensaios foram caracterizados conforme os parâmetros já apresentados, sendo os resultados expressos na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Resultados médios da caracterização dos substratos e do inóculo.

Parâmetro	Inóculo	Kiwi	Borra de Vinho
pH	6,9	3,3	3,9
ST (g.L ⁻¹)	32,1	129,1	36,8
SV (g.L ⁻¹)	25,3	102,9	26,1
Alcalinidade Total (g.L ⁻¹)	2,5	0,0	0,0
AGV (g.L ⁻¹)	0,8	1,2	6,5
CQO (g.L ⁻¹)	27,6	147,9	156,5
NTK (g.L ⁻¹)	0,6	0,2	0,3
Fósforo Total (g.L ⁻¹)	0,2	0,0	0,0

Para ambos os substratos, o pH apresentou valores inferiores à faixa considerada ideal para a digestão anaeróbia (6,8 - 7,5), porém condizentes com valores encontrados na literatura, como 3,5 para a borra de vinho caracterizada por Lechinowski (2015), e entre 2,9 e 3,2 para a polpa do kiwi analisado por Gomes, Silva, Radeke e Oshiro (2012). Já o inóculo se mostrou dentro da faixa desejada, porém no seu limite. Estes valores, juntamente com os de alcalinidade, reforçam a necessidade da adição de NaOH para a correção do pH e a adição de CaCO₃ com o objetivo de manter a alcalinidade do meio.

A quantidade encontrada na determinação dos sólidos totais da borra de vinho foi inferior a encontrada por Jasko, Skripsts e Dubrovskis (2012) e Dias (2018), que obtiveram 41,4 g.kg⁻¹ e 110 g.L⁻¹, respectivamente. Essa variação está relacionada com as condições operacionais de cada vinícola, e neste caso pode ser decorrente da consistência da borra de vinho que se mostrou mais líquida no presente estudo. Apesar disso, os valores encontrados para a relação SV/ST deste trabalho comparado ao de Dias (2018), foram semelhantes, sendo de 71% e 73%, respectivamente. O resultado de sólidos totais encontrado para o kiwi foi inferior ao obtido por Gonçalves (2016), onde a massa do fruto inteiro apresentou 173 g.L⁻¹. A relação entre SV e ST para a autora também foi superior, de 95%, fator que

pode estar relacionado a safra do fruto, bem como a diferença entre o período de preparação e uso na determinação dos parâmetros.

Conforme apresentado na VDI 4630 (2006), a lama a ser inserida no reator deve apresentar um teor de matéria orgânica (SV) superior a 50% do teor de sólidos totais da mesma. No caso da lama utilizada neste trabalho, a relação entre SV e ST encontrada foi de 79%, indicando que a mesma está adequada para uso.

O valor encontrado de CQO para a borra de vinho neste trabalho foi superior ao encontrado por Lechinhoski (2015) ao analisar o substrato bruto, no qual encontrou 135,1 g.L⁻¹. Já para o kiwi, a quantidade de 156,5 g.L⁻¹ foi inferior a encontrada por Gonçalves (2016), que obteve 228 g.L⁻¹. Entretanto, observa-se que os valores para CQO se mostraram elevados em ambos os substratos. Já para o inóculo, este se mostrou semelhante ao utilizado por Coura (2015), onde em sua determinação obteve 29,0 g.L⁻¹ para um inóculo de biomassa anaeróbia de ETAR.

Em relação a validação do inóculo, após 19 dias do ensaio com a celulose microcristalina, constatou-se que o mesmo atingiu o valor mínimo recomendado pela norma VDI 4630 de 80% de produção de biogás.

8.2 AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS

A seguir serão apresentados os resultados para cada ensaio de digestão anaeróbia (DA) e co-digestão anaeróbia (coDA), bem como uma síntese dos mesmos, comparando-os entre si.

8.2.1 Ensaio 1

Durante 15 dias, o reator com apenas inóculo (T0.1) apresentou uma produção total normalizada de 144,6 mL_N, o que levou a produção específica de 57,2 mL_N. g⁻¹ SV de biogás. A duração do ensaio de cada reator levando em consideração a redução em 1% do volume acumulado, bem como a produção específica nos tratamentos de digestão e co-digestão, são informadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado da produção específica de biogás do ensaio 1.

	Tratamentos	Período (h)	Produção Total Específica (mL _N · g ⁻¹ SV)
DA	T1.1	197	45,9
	T1.2	171	408,0
Co-DA	T2.1	171	-4,0
	T2.2	288	-64,0
	T2.3	171	37,0
	T2.4	150	21,0

Os valores de digestão encontrados para 10 mL de substrato apontam para uma melhor produção da borra de vinho, sendo aproximadamente nove vezes superior a produção encontrada para o kiwi. É possível identificar facilmente esta diferença por meio da Figura 14, onde se visualiza a produção específica do biogás dos reatores de digestão anaeróbia ao longo do período total do ensaio.

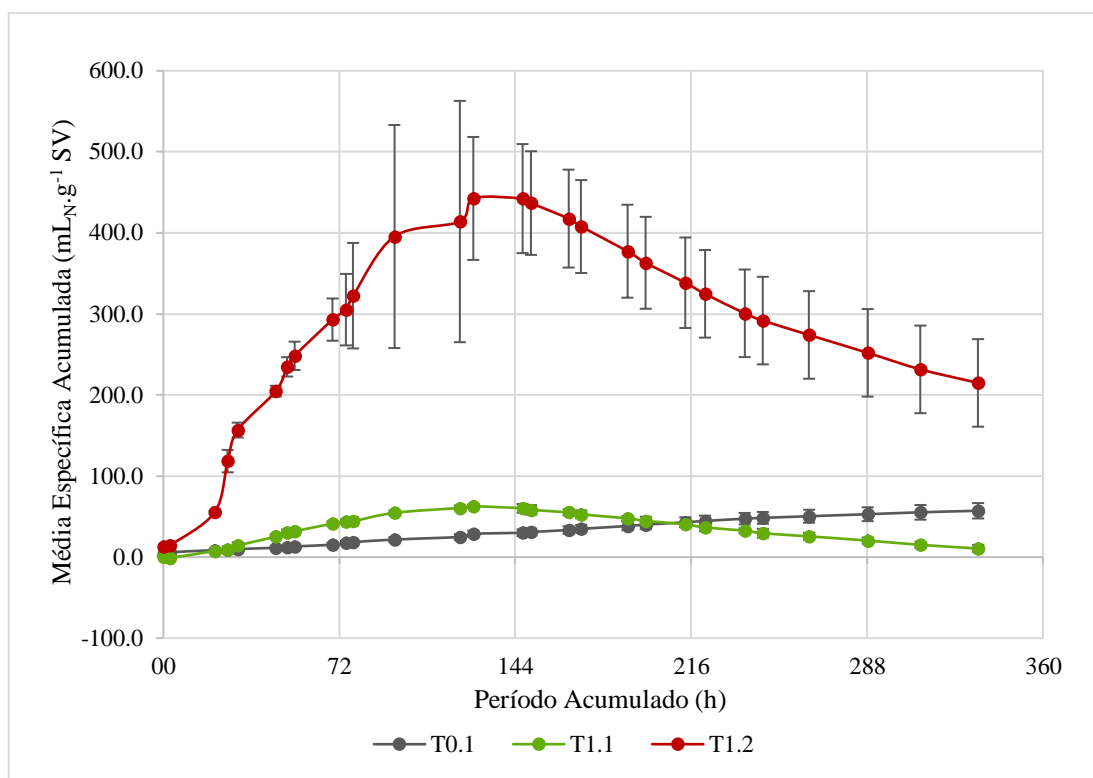


Figura 14 – Média da produção específica acumulada de biogás da DA do ensaio 1.

O volume mais alto de produção de biogás, para a borra de vinho (T1.2) foi em 126 horas de ensaio, onde atingiu 442,5 mL_N. g⁻¹ SV. Para este mesmo período, a produção acumulada do kiwi (T1.1) também foi a mais alta, com 62,7 mL_N. g⁻¹ SV. Ao contrário

destes, o inóculo teve sua produção acumulada de modo linear e crescente, atingindo sua maior produção no último dia de ensaio, com 333 horas e 57,2 mL_N. g⁻¹ SV.

Já para a co-digestão anaeróbia, comparando os reatores com mistura e o apenas com inóculo, observa-se por meio da Figura 15 a influência direta do comportamento linear crescente da lama na produção de biogás dos substratos. As maiores produções específicas se encontram entre as primeiras 72 horas, onde o volume produzido pelo inóculo ainda é baixo e, segundo Pavi (2016), pode estar associado a alta concentração de açúcares. Logo em seguida, se inicia o decréscimo de todos os tratamentos até o último dia de ensaio, quando o inóculo possui maior valor de produção.

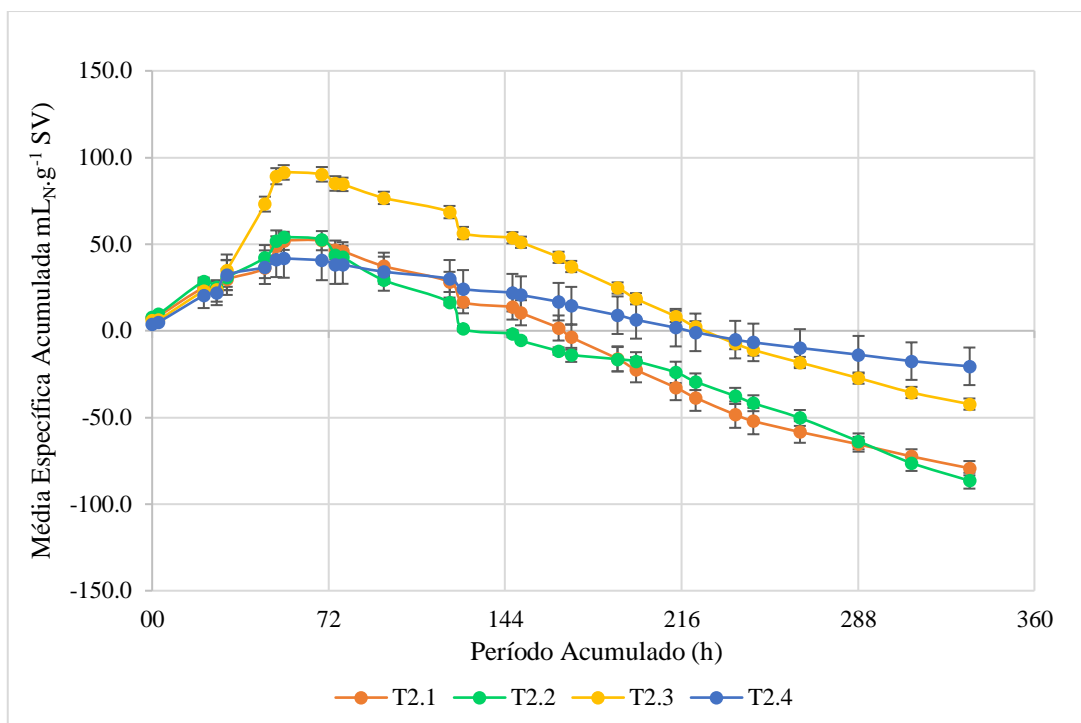


Figura 15 - Média da produção específica acumulada de biogás da coDA do ensaio 1.

Dentre os tratamentos utilizados, o T2.3 com 5 mL de cada substrato e 90 mL de inóculo foi o que apresentou melhores resultados quando considerada a produção até alcançar 1% do acumulado, sendo de 37,0 mL_N. g⁻¹ SV de biogás. Em seguida, tem-se o ensaio T2.4 com 80 mL de inóculo que produziu uma quantia de 21,0 mL_N. g⁻¹ SV de biogás. Os tratamentos T2.1 e T2.2 onde se avaliava a relação C:N apresentaram, respectivamente, 72 e 90 mL_N de biogás, porém quando calculada a quantidade específica produzida, esta se tornou negativa, ou seja, o volume de biogás do substrato foi inferior quando descontado do volume do inóculo.

A análise de variância aplicada aos tratamentos de co-digestão mostrou que há diferença significativa entre eles, com p-valor = 0,002, sendo que a distinção dos tratamentos, avaliada pelo teste Tukey, está indicada na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 – Teste Tukey para os tratamentos de co-digestão anaeróbia do ensaio 1.

Tratamentos	T2.1	T2.2	T2.3	T2.4
Similaridade	a	a	b	ab

O tratamento T2.3, com o melhor resultado em termos de volume de biogás produzido, exibiu similaridade apenas com o tratamento T2.4, também responsável por uma das maiores produções. Já os tratamentos T2.1 e T2.2, na qual a influência da relação C:N foi analisada, não apresentaram diferenças significativas entre si, além de similaridade com o T2.4.

Com isso, dentre os quatro tratamentos, destacam-se como melhores o T2.3 com a proporção de 90:5:5 (inóculo:kiwi:borra em mL) e o T2.4 com 80:10:10 (inóculo:kiwi:borra em mL). Apesar da variável avaliada em ambos ser o volume de inóculo adicionado, a quantidade balanceada de substrato inserida nos reatores também acabou por influenciar o resultado final.

8.2.2 Ensaio 2

Para este ensaio, onde foi adicionado 2,5 mL de lama, o reator com inóculo (T0.2) apresentou em 22 horas o equivalente a 64,4 mL_N. g⁻¹ SV de biogás. A partir desse período, onde a produção diária foi inferior a 1% do volume acumulado, a produção se manteve estável, mas ainda continuou a ser monitorada para verificar possíveis alterações.

Os valores obtidos para os tratamentos de digestão e co-digestão, bem como os respectivos tempos de duração podem ser observados na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Resultado da produção específica de biogás do ensaio 2.

	Tratamentos	Período (h)	Produção Total Específica (mL _N · g ⁻¹ SV)
DA	T 1.3	118	88,7
	T 1.4	190	244,5
Co-DA	T 2.5	190	104,4
	T 2.6	190	211,2
	T 2.7	446	972,7
	T 2.8	383	572,6

O fato da produção total específica ser superior a zero representa que houve produção efetiva a partir dos substratos utilizados. Para os tratamentos de digestão anaeróbia, assim como no ensaio anterior, o reator com 1,0 mL de borra de vinho (T1.4) foi o que apresentou maior produção específica de biogás, com 244,5 mL_N. g⁻¹ SV. Já o tratamento com 1,0 mL de kiwi (T1.3) teve duração inferior de 118 horas e produção específica de 88,7 mL_N. g⁻¹ SV, sendo aproximadamente três vezes inferior à da borra de vinho. A Figura 16 apresenta a média da acumulada da produção específica de biogás da digestão anaeróbia, no período total do ensaio, bem como do próprio inóculo utilizado (T0.2).

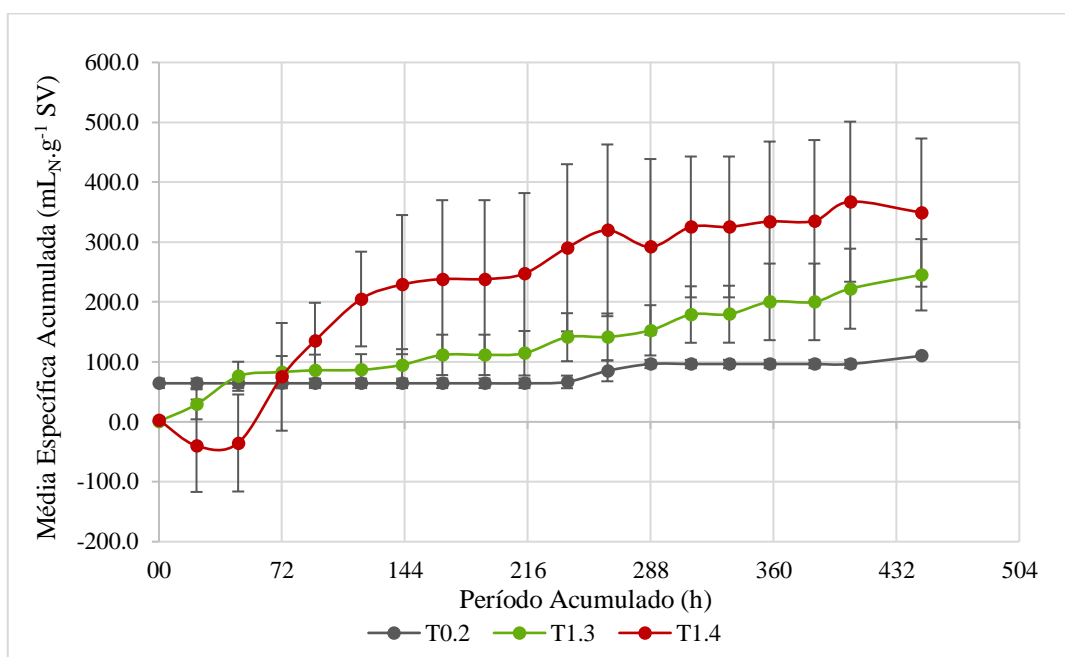


Figura 16 - Média da produção específica acumulada de biogás da DA do ensaio 2.

Como dito anteriormente, é nítido o comportamento linear do inóculo, enquanto que ambos os substratos apresentaram uma crescente e elevada produção. A borra de vinho ao

final do ensaio estava com 349,3 mL_N. g⁻¹ SV de biogás acumulados, enquanto que o kiwi exibiu 245,5 mL_N. g⁻¹ SV e o inóculo com 110,2 mL_N. g⁻¹ SV.

Nos reatores de coDA, o comportamento do inóculo parece não influenciar os tratamentos, visto que os quatro apresentaram valores positivos e relativamente altos. Dentre os reatores, o T2.7 que continha 3,8 mL de substrato e uma relação C:N de 30:1 foi o que apresentou maior volume acumulado de biogás, 972,7 mL_N. g⁻¹ SV, seguido pelo tratamento T2.8 com relação C:N de 20:1 que exibiu 572,6 mL_N. g⁻¹ SV. Ambos tiveram maior duração de ensaio, com 446 e 383 horas, respectivamente, o que indica uma produção contínua de biogás. Já o ensaio T2.6, que continha uma maior proporção de borra de vinho, apesar de mostrar comportamento semelhante ao T2.8 (Figura 17), este apresentou volume de biogás inferior a 1% do acumulado em 190 horas de ensaio, sendo neste momento contabilizada a produção específica de 211,2 mL_N. g⁻¹ SV.

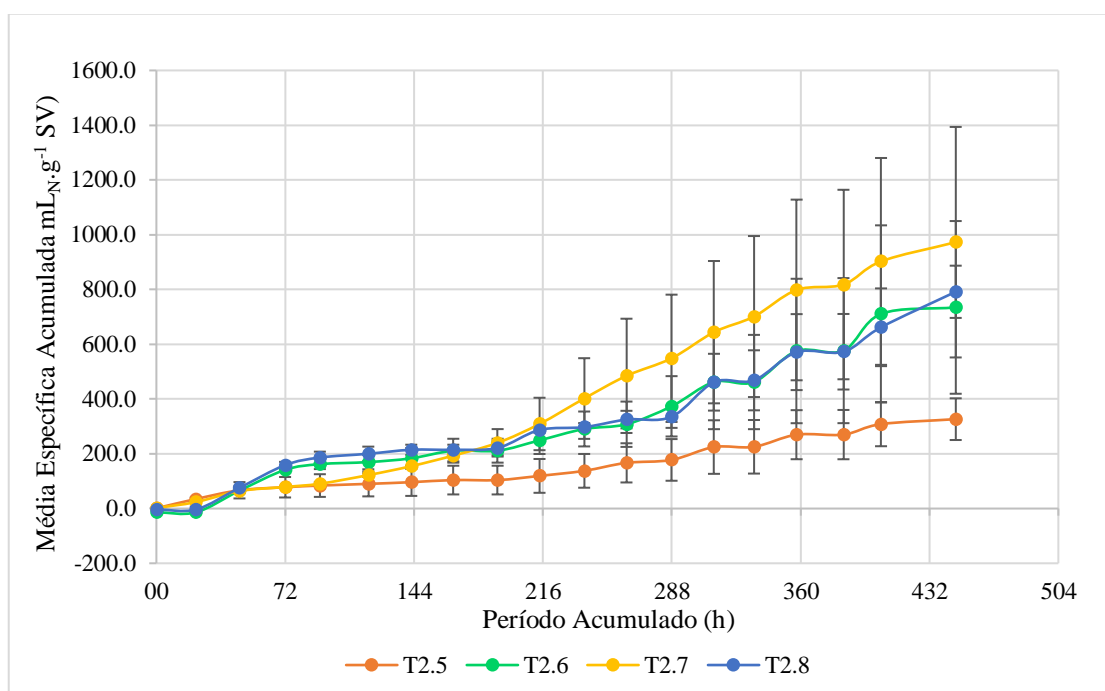


Figura 17 - Média da produção específica acumulada de biogás da coDA do ensaio 2.

O tratamento T2.5 que também variava na proporção de substrato, porém com maior quantidade de kiwi, foi o que apresentou menor produção de biogás, sendo de 104,4 mL_N. g⁻¹ SV no período de 190 horas, quando teve seu volume inferior a 1%. Observando o comportamento do kiwi e da borra de vinho na digestão anaeróbia, é possível afirmar que o baixo volume produzido está diretamente relacionado com a proporção

utilizada de cada substrato. Pode-se comparar também com o tratamento T2.6, onde a maior proporção de substrato foi da borra e obteve-se um melhor resultado.

Assim como na análise do ensaio 1, para o ensaio 2 a ANOVA aplicada apenas aos tratamentos de co-digestão apresentou diferença significativa entre os tratamentos, com p-valor = 0,015. Desta forma, o teste Tukey executado apontou a distinção entre os reatores (Tabela 9).

Tabela 9 – Teste Tukey para os tratamentos de co-digestão anaeróbia do ensaio 2.

Tratamentos	T2.5	T2.6	T2.7	T2.8
Similaridade	a	ab	b	ab

No teste estatístico, os tratamentos T2.6, T2.7 e T2.8 que apresentaram os melhores resultados demonstraram similaridade entre si. O T2.7, além de conter uma maior quantidade de substratos (3,8 mL), também tinha sua relação C:N ajustada em 30:1, o que contribuiu para ser considerado o melhor tratamento. Apesar dos outros dois ensaios terem exibido uma produção positiva de biogás, a quantidade de substrato adicionada foi inferior, 1,0 mL e 0,9 mL, respectivamente.

Já o tratamento T2.5, responsável pela menor produção específica de biogás, 104,4 mL_N. g⁻¹ SV, também apresentou similaridade com os outros reatores, exceto com o T2.7. Vale ressaltar que, dos quatro tratamentos, os que demonstraram maior produção específica de biogás continham uma maior proporção de borra de vinho do que kiwi, substrato que revelou melhor produção no teste de digestão. Desta forma, o T2.5 que era composto por 0,8mL de kiwi e apenas 0,2mL de borra teve pior desempenho.

8.2.3 Ensaio 3

Para o último ensaio, a simulação dos dados do inóculo para o volume de 160 mL resultou em uma produção específica total de 231,4 mL_N. g⁻¹ SV. A digestão anaeróbia, neste caso com 40 mL de substrato, foi mensurada no período total de 216 horas, tendo cada reator sua duração variada conforme redução da medição a 1% do acumulado. Para a co-digestão anaeróbia, esta teve duração total de 404 horas, também variando o período dos reatores conforme suas produções. O volume específico total de cada reator, bem como a duração do ensaio podem ser visualizadas na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10 – Resultado da produção específica de biogás do ensaio 3.

	Tratamentos	Período (h)	Produção Total Específica (mL _N · g ⁻¹ SV)
DA	T 1.5	74	2,1
	T 1.6	17	-90,1
Co-DA	T 2.9	404	-202,4
	T 2.10	404	-160,7
	T 2.11	208	-444,7
	T 2.12	404	-469,0

Em termos de produção específica, na DA, o único reator com volume gerado pelo substrato foi o T1.5, que recebeu 40 mL de kiwi e contabilizou 2,1 mL_N. g⁻¹ SV de biogás em 74 horas. O volume mais alto foi em 17 horas de ensaio, de 13,0 mL_N. g⁻¹ SV e, a partir desse momento, a produção se tornou negativa (Figura 18).

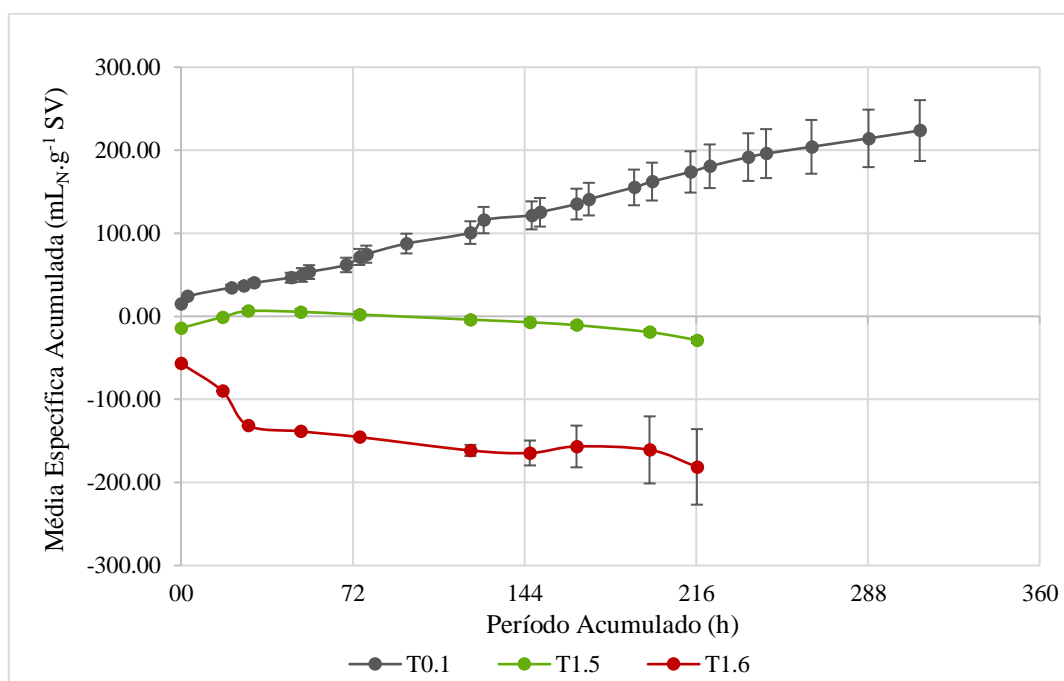


Figura 18 - Média da produção específica acumulada de biogás da DA do ensaio 3.

Durante todo período a borra de vinho apresentou valores negativos, fato que pode ter sofrido influência da condição operacional do ensaio 3. Este comportamento decresceu ao longo do monitoramento na mesma proporção em que aumentou a produção do inóculo. Foi possível observar que em 165 horas houve uma pequena produção do substrato a ponto de aumentar de -164,5 mL_N. g⁻¹ SV para -156,7 mL_N. g⁻¹ SV de biogás.

Os volumes finais de produção específica de biogás, obtidos nos tratamentos de co-digestão anaeróbia, indicam que nenhuma das proporções de substratos utilizadas no ensaio 3 foi suficiente para produzir biogás superior a produção do inóculo. A Figura 19 apresenta o comportamento dos tratamentos de coDA e do inóculo durante o ensaio.

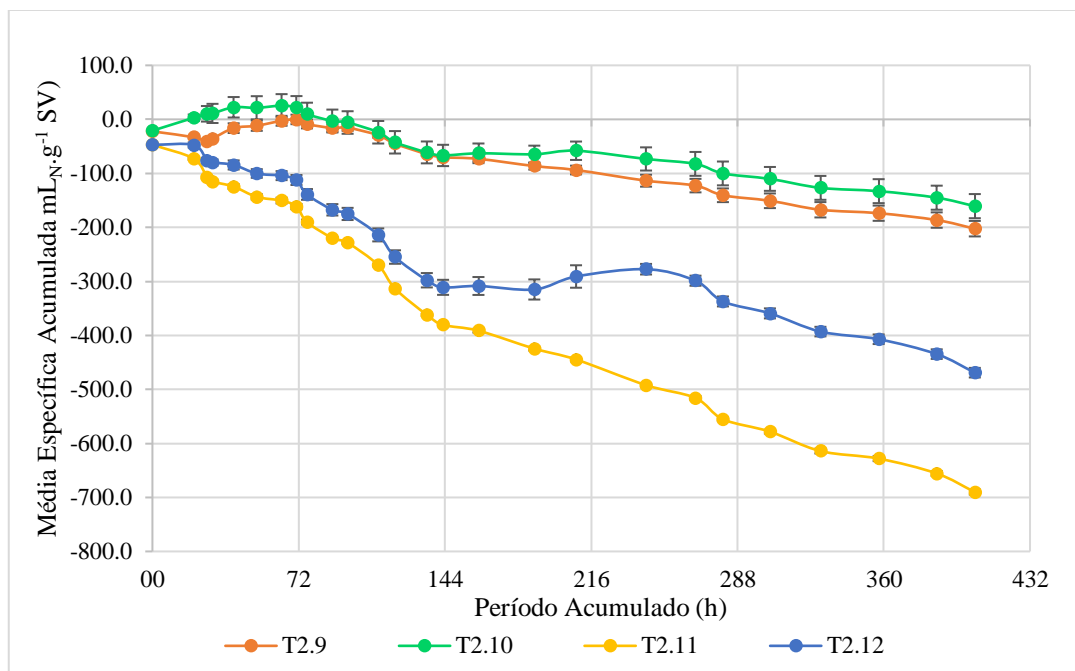


Figura 19 - Média da produção específica acumulada de biogás da coDA do ensaio 3.

Dentre os tratamentos é possível visualizar que o T2.10, proporção 80:10:10 (inóculo:kiwi:borra, em mL) sem adição de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, foi o único que apresentou valores positivos entre 20 e 76 horas de ensaio, atingindo o máximo de 25,4 mL_N. g⁻¹ SV acumulados de biogás em 63 horas. O T2.9, com a mesma proporção, mas com a relação C:N ajustada para 30:1, apresentou comportamento semelhante, mas não atingiu valores positivos, indicando uma maior produção por parte do inóculo.

O reator T2.11, com proporção 80:19:1 (inóculo:kiwi:borra, em mL) e C:N de 30:1 foi o único em que a produção diária foi inferior a 1% antes das 404 horas totais, resultando em -444,7 mL_N. g⁻¹ SV em 208 horas. Com a continuação do monitoramento, este exibiu uma tendência apenas de decréscimo, com volume final acumulado de -690,0 mL_N. g⁻¹ SV. Já o reator T2.12, até as 144 horas mostrou comportamento de produção semelhante ao tratamento T2.11, que continha a mesma quantia de substratos e inóculo. A partir desse momento, o reator apresentou uma estabilidade e posterior crescente na produção específica,

atingindo o valor médio de 24 e 14 mL_N. g⁻¹ SV de biogás em 208 e 243 horas, respectivamente.

Os valores acumulados obtidos nos quatro tratamentos foram submetidos a análise de variância e teste Tukey, a fim de identificar diferenças estatísticas entre os mesmos. O resultado está expresso na Tabela 11.

Tabela 11 – Teste Tukey para os tratamentos de co-digestão anaeróbia do ensaio 3.

Tratamentos	T2.9	T2.10	T2.11	T2.12
Similaridade	a	a	b	c

Para o teste estatístico, o tratamento T2.10 que se mostrou melhor no ensaio 3 não demonstrou diferença significativa quando comparado ao tratamento T2.9. Ambos possuíam as mesmas proporções de substrato e inóculo, mas o diferencial avaliado foi a correção na relação C:N em 30:1 no T.2.9. Pôde-se perceber que, apesar da diferença e de um reator ter uma produção superior ao outro, esta não foi elevada a ponto de ser significativa.

Em relação aos outros tratamentos, nenhum apresentou similaridade, seja entre eles, como entre os primeiros. Comparando esses resultados com o gráfico, percebe-se que embora diferentes, os tratamentos T2.11 e T2.12 tiveram os piores rendimentos, onde suas produções foram inferiores as do inóculo. Como não há diferença significativa entre os reatores T2.9 e T2.10, constata-se que a proporção 80:10:10 foi a que apresentou melhores resultados neste ensaio, evidenciando ainda que a correção da relação C:N com suplementação de N não seria necessária.

8.3 ANÁLISE COMPARATIVA

Dos três ensaios de digestão anaeróbia realizados com os substratos, a borra de vinho apresentou melhores resultados em dois deles. No primeiro, com 10 mL, foi responsável pela produção de 408,0 mL_N. g⁻¹ SV de biogás; e no ensaio 2, com 1 mL produziu 244,5 mL_N. g⁻¹ SV. No ensaio 3, onde foi testada a maior proporção de substrato (40 mL), a produção chegou a ser inferior à do kiwi, com o valor negativo de -90,1 mL_N. g⁻¹ SV. Percebe-se que a variação na proporção desse substrato influenciou a produção específica, onde o aumento excessivo da concentração de borra reduziu a produção de biogás. Jasko et al. (2012) testaram três diferentes concentrações de borra de vinho (10, 15 e 20%) em reatores de 700 mL com regime descontínuo. O reator que apresentou melhor rendimento

(855,5 L.kg⁻¹ SV) foi o de menor concentração, e o de menor rendimento foi o que continha maior teor do resíduo. Com isso, os autores constataram que uma maior concentração de borra reduz o pH do meio e, conseqüentemente, influencia na estabilidade do processo de digestão anaeróbia.

O kiwi apresentou comportamento positivo nos três ensaios de coDA, variando sua produção de forma contrária à da borra de vinho. No ensaio 2, onde foi utilizada uma menor porção do substrato, o mesmo produziu o maior volume específico de biogás, 88,7 mL_N. g⁻¹ SV, enquanto que no ensaio 3, 40 mL de kiwi produziram 2,1 mL_N. g⁻¹ SV. Esse comportamento foi semelhante ao de Gonçalves, Paulista, Kreutz e Martins (2017), que desenvolveram 10 ensaios em regime descontínuo com reatores de 500 mL para a digestão anaeróbia de diferentes proporções de kiwi/inóculo, onde a quantidade de substrato inserida variou de 1,0 a 24,0 g. A melhor produção de biogás foi para a quantia de 2,0 g de kiwi (1628 L.kg⁻¹ SV), enquanto que para a qualidade do gás medida pelo percentual de metano foi de 20,0 g de kiwi, com 85% de CH₄.

Se for considerar o volume de biogás produzido no total, dentre os dois substratos testados nos ensaios individuais, a borra de vinho se destaca. Porém, independente da quantidade adicionada, o kiwi sempre apresentou produção específica positiva.

Em relação à co-digestão anaeróbia, os três ensaios realizados durante este trabalho visavam avaliar diferentes proporções de inóculo, bem como duas relações de C:N, a fim de observar sua influência na produção específica de biogás. No primeiro, os dois reatores com maior produção tinham como variável analisada a quantidade de inóculo, sendo de 80 e 90 mL, completando-os com proporções iguais de substratos. O mesmo ocorreu para o ensaio 3, que apesar de possuir valores negativos, o melhor tratamento (T2.10) continha 160 mL de inóculo e a mesma proporção entre os substratos, sendo de 20,0 mL cada.

O ensaio 2 diferenciou dos outros por conter uma menor quantidade de substrato e inóculo e, conseqüentemente, ter seu volume preenchido com água. Em contrapartida, foi o que apresentou maior volume de biogás produzido, sendo de 972,7 e 572,6 mL_N. g⁻¹ SV nos reatores com relação C:N de 30:1 e 20:1, respectivamente. Silveira (2017) realizou um ensaio de co-digestão anaeróbia nas mesmas condições que o ensaio 2, porém com resíduo de frutas e verduras (RFV) e lodo de esgoto (LE). A produção máxima acumulada de biogás foi aos 14 dias, nos reatores com 12,5% de LE e 87,5% de RFV, sendo de 699,0 mL_N. g⁻¹ SV. Também foi encontrado o valor de 631,0 mL_N. g⁻¹ SV de biogás para o tratamento com 50%

de cada componente no mesmo período. Apesar de diluir a mistura de substratos e inóculo, a adição de água não inibiu o processo de digestão.

Da Ros, Cavinato, Pavan e Bolzonella (2014) avaliaram a co-digestão de lama ativada e borra de vinho em dois reatores tipo CSTR de 230 L cada e com condições mesofílicas e termofílicas. Os melhores desempenhos foram com 21 dias de ensaio e 2,8 kgDQO m⁻³ d⁻¹ e os melhores rendimentos médios de biogás foram de 0,38 Nm³ kg⁻¹ CQO para o regime mesofílico e 0,40 Nm³ kg⁻¹ CQO para o termofílico, com concentração de metano de 65%.

Quando comparado os resultados obtidos para a digestão e os considerados melhores na co-digestão no ensaio 1, tem-se que a produção sozinha da borra de vinho foi 11 vezes superior a produção específica do tratamento T2.3. Para este caso, com valores de 5 mL de substrato e 80 mL de inóculo, a coDA não foi eficiente.

Ao analisar os resultados do ensaio 2 o cenário se torna diferente. O tratamento T2.7, responsável pela produção específica de 972,7 mL_N. g⁻¹ SV de biogás é aproximadamente quatro vezes maior que a produção da borra de vinho e 11 vezes superior à do kiwi. Neste caso, além do resultado ser positivo e demonstrar que a coDA foi eficiente, dentre os tratamentos o T2.7 foi o que utilizou maior proporção de substratos, contribuindo com uma maior inserção de resíduos no processo.

Em relação ao ensaio 3, devido a todas as produções específicas de co-digestão se mostrarem negativas pela produção do inóculo, já se tornaram inviáveis para as condições analisadas. Comparando-as com a digestão, onde a borra de vinho também exibiu produção total negativa, o tratamento que teve melhor eficiência foi o kiwi, com 40 mL e 2,1 mL_N. g⁻¹ SV de biogás.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os resíduos de kiwi e borra da produção de vinho, objetos deste estudo, podem ser adequados para o processo de digestão e co-digestão anaeróbia, com vistas à produção de biogás, devido as suas características, principalmente teor de matéria orgânica.

Os ensaios de digestão anaeróbia exibiram em sua maioria valores positivos e de maior produção de biogás para a borra de vinho, ultrapassando o volume produzido pelo kiwi em, aproximadamente, nove vezes no ensaio 1. Sendo assim, ambos os substratos são considerados bons para a digestão anaeróbia, devendo ser encontrada uma proporção específica e de maior eficiência para cada.

Nos ensaios de co-digestão, procurou-se avaliar a influência da relação C:N e a proporção de inóculo dos reatores. Dentre os três ensaios, o que apresentou melhor produção de biogás para a coDA foi o ensaio 2, que consistiu em reatores com 2,5 mL de inóculo, variação de 0,9 a 3,8 mL de substratos e água destilada. Neste, a produção específica de biogás variou de 88,7 a 972,7 mL_N. g⁻¹ SV.

Os tratamentos que resultaram em maiores produções específicas de biogás foram do ensaio 2, sendo eles o T2.7 e T2.8, com 972,7 e 572,6 mL_N. g⁻¹ SV, respectivamente. Em ambos, a maior proporção de substrato era da borra de vinho, e o fator avaliado foi a relação C:N, de 30:1 para o primeiro e 20:1 para o segundo. O tratamento que exibiu a melhor produção (T2.7) continha 193,7 mL de água destilada e o maior teor de substrato utilizado no ensaio 2, sendo 3,8 mL. Além disso, a relação C:N em 30:1 contribuiu para os resultados positivos obtidos, sendo a melhor.

De modo geral, em mais de um ensaio a co-digestão entre o kiwi e a borra de vinho apresentaram problemas na produção específica de biogás. Estas complicações foram provenientes das suas composições e as condições de operação. Recomenda-se para trabalhos futuros o refinamento das proporções de kiwi e borra de vinho, de modo a encontrar relações que produzam um maior volume de biogás. Caso se pretenda seguir o ensaio que neste trabalho apresentou os melhores resultados, há a possibilidade de substituir a água destilada por outro material a citar um inóculo distinto e/ou uma água residuária. Além de que é passível de estudo a inserção de um terceiro resíduo, de preferência com maior teor de nitrogênio, de modo a melhorar a relação C:N.

10 REFERÊNCIAS

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2018). Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. *Egyptian journal of petroleum*, 24 (4), 1275-1290.
- Abreu, E. F. (2007). *Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário*. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- Achinas, S., Achinas, V., & Euverink, G. J. W. (2017). A technological overview of biogas production from biowaste. *Engineering*, 3 (3), 299-307.
- Alves, J. F. M. (2016). *Valorização de resíduos por co-digestão anaeróbia* (Dissertação de mestrado). Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Viana do Castelo, Portugal.
- Alves, M. M. S. (1998). *Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo*. (Tese de doutorado). Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal.
- American Public Health Association, APHA. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition.
- Andreoli, C. V. (2001). Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. *Rio de Janeiro: RiMa, ABES*.
- Anónimo. (2012). *Guia para a seleção das melhores técnicas disponíveis de valorização na região do SUDOE*. Proyecto Value.
- Antunes, M. D. (2008). *Kiwi: da produção à comercialização*. Faro: Autor.
- Banerjee, J., Singh, R., Vijayaraghavan, R, MacFarlane, D., Patti, A. F., & Arora, A. (2017). Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals. *Food Chemistry*, 225, 10-22.
- Besinella, G. B., Ribeiro, C. B., Gueri, M. V. D., Buratto, W. G., Steffler, V., & Veroneze, M. L. (2017). Potencial dos subprodutos vinícolas da região sul do Brasil para a geração de biogás e energia elétrica. *Acta Iguazu*, 6 (5), 253-261.
- Bres, P., Beily, M. E., Young, B. J., Gasulla, J., Butti, M., Crespo, D., ... & Komilis, D. (2018). Performance of semi-continuous anaerobic co-digestion of poultry manure with fruit and vegetable waste and analysis of digestate quality: A bench scale study. *Waste management*, 82, 276-284.
- Caldereiro, G. M. B. (2015). *Caracterização da digestão de resíduos agroindustriais em biodigestor de fluxo contínuo operado em escala real*. (Dissertação de mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, Brasil.
- Calegari, R. P. (2017). *Produção de biogás a partir de vinhaça concentrada*. (Dissertação de mestrado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil.

- Campos, J. R. (1999). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Programa de pesquisas em saneamento básico (PROSAB). Rio de Janeiro – RJ: ABES.
- Chernicharo, C. A. L. (2007). *Anaerobic Reactors*. (Vol. 4). Londres: IWA Publishing.
- Coelho, R. A. (2015). *Obtenção de óleo de sementes de quiuí (Actinidia deliciosa) utilizando extração com solvente pressurizado e extração assistida com ultrassom*. (Tese de doutorado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- Coura, R. D. (2015). *Estudos de biodegradabilidade de efluentes agropecuários e agroindustriais em processos de co-digestão anaeróbia*. (Dissertação de mestrado). Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Viana do Castelo, Portugal.
- Da Ros, C., Cavinato, C., Pavan, P., & Bolzonella, D. (2014). Winery waste recycling through anaerobic co-digestion with waste activated sludge. *Waste Management*, 34 (11), 2028-2035.
- Decreto-Lei nº 73/11 de 17 de junho. *Diário da República n.º 116/2011 - Série I*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Portugal.
- De Laurentiis, V., Corrado, S., & Sala, S. (2018). Quantifying household waste of fresh fruit and vegetables in the EU. *Waste Management*, 77, 238-251.
- Dias, G. E. L. (2018). *Análise da secagem convectiva de resíduo proveniente da fabricação de vinho* (Dissertação de mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- Dilallo, R. & Albertson, O. R. Volatile Acids by Direct Titration. *Journal Water Pollution Control Federation*, 23(4): 356-365, 1961.
- Direção-Geral da Comunicação (Comissão Europeia). (2017). *Agricultura: Uma parceria entre a Europa e os agricultores. Compreender As Políticas da União Europeia*. (Vol. 4). Bruxelas: Autor. Recuperado de <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f08f5f20-ef62-11e6-8a35-01aa75ed71a1/language-pt/format-PDF/source-87356029>.
- Directiva 2008/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de março de 2008. Altera a Directiva 2005/32/CE relativa à criação de um quadro para definir os requisitos de concepção ecológica dos produtos que consomem energia, bem como a Directiva 92/42/CEE do Conselho e as Directivas 96/57/CE e 2000/55/CE.
- Directiva 75/442/CEE do Conselho, de 15 de julho de 1975. Relativa aos resíduos.
- Disqual. (2001). *Manual de Boas Práticas - Kiwi*. Programa Praxis XXI.
- Edwiges, T. (2017). *Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento*. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, Brasil.

- Eurostat – Statistics Explained. (2018). *Estatísticas dos resíduos 2017*. Recuperado de https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/pt.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations [FAO]. (2011). *Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention*. Roma: Autor.
- Gebara, D. (2006). *Desempenho de um reator aeróbio de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário*. (Tese de doutorado). Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Gomes, A. P. E., Silva, K. E., Radeke, S. M., & Oshiro, A. M. (2012). Caracterização física e química de kiwi in natura e polpa provenientes da comercialização de Dourados–MS. *Revista de Ciências Exatas e da Terra UNIGRAN*, 1(1), 1-8.
- Gonçalves, B. C. (2016). *Eliminação/Valorização de resíduos de frutas (kiwi) por digestão anaeróbia*. (Dissertação de mestrado). Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal.
- Gonçalves, B. C., Paulista, L. O., Kreutz, C., & Martins, R. (2017). Performance do processo de digestão anaeróbia na valorização energética de resíduos de kiwi. *III Congresso Ibero-Americano de Empreendedorismo, Energia, Ambiente e Tecnologia (CIEEMAT'17)*.
- Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., & Molinuevo-Salces, B. (2015). Anaerobic digestion of microalgal biomass: challenges, opportunities and research needs. *Bioresource technology*, 198, 896-906.
- Gueri, M. V. D., Souza, S. N. M., Kuczman, O., Schirmer, W. N., Buratto, W. G., Ribeiro, C. B., & Besinella, G. B. (2017). Digestão anaeróbia de resíduos alimentares utilizando ensaios bmp. *BIOFIX Scientific Journal*, 1(1), 08-16.
- Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., & Lu, X. (2017). Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1485-1496.
- Hessami, M.A., Christensen, S., & Gani, R. (1996). Anaerobic digestion of household organic waste to produce biogas. *Renewable Energy*, 9 (1-4), 954-957.
- Heydt, A. R., Cremonez, P. A., Parisotto, E. I. B., Meier, T. R. W., & Teleken, J. G. (2015). Biodigestão anaeróbia de resíduos líquidos de feccaria com adição de glicerol em fase termofílica. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 4, 498-514.
- Hobson, P. N., & Wheatley, A. D. (1993). *Anaerobic digestion: modern theory and practice*. Londres: Elsevier applied science.
- Instituto da Vinha e do Vinho [IVV]. (2018). *Produção por Distrito / Concelho*. Série 2003/2004 a 2017/2018.

- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada [IPEA]. (2012). *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos*. Relatório de pesquisa.
- Instituto Nacional de Estatística [INE]. (2016). *Estatísticas Agrícolas 2016*. Statistics Portugal.
- Instituto Nacional de Estatística [INE]. (2018). *Campanha agrícola 2016/2017 marcada por máximos históricos nas produções de pomares e olival*. Statistics Portugal.
- Jasko, J., Skripsts, E. & Dubrovskis, V. (2012). Biogas production of winemaking waste in anaerobic fermentation process. *Engineering for Rural Development*, 11, 576-579.
- Lechinhoski, M. (2015). *Tratamento físico-químico em efluente de vinícola de pequeno porte*. (Dissertação de mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), altera a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. *Diário Oficial da União*. Brasil.
- Leiva, M. B., Koupaie, E. H., & Eskicioglu, C. (2014). Anaerobic co-digestion of wine/fruit-juice production waste with landfill leachate diluted municipal sludge cake under semi-continuous flow operation. *Waste management*, 34 (10), 1860-1870.
- Malina Junior, J. F., & Pohland, F. G. (1992). *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*. Lancaster: Technomic Publishing.
- Marçal, C. F. B. (2014). *Gestão integrada de resíduos do sector vinícola e análise do ciclo de vida do produto*. (Dissertação de mestrado). Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- Masebinu, S. O., Akinlabi, E. T., Muzenda, E., Aboyade A. O., & Mbohwa, C. (2018). Experimental and feasibility assessment of biogas production by anaerobic digestion of fruit and vegetable waste from Joburg Market. *Waste Management.*, 75, 236-250.
- Mazareli, R. C. S. (2015). *Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa*. (Dissertação de mestrado). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, São Paulo, SP, Brasil.
- Milanez, A. Y., Guimarães, D. D., Maia, G. B. D. S., Souza, J. A. P. D., & Lemos, M. L. F. (2018). *Biogás de resíduos agroindustriais: panorama e perspectivas*. Rio de Janeiro: BNDES setorial
- Minghua, Z., Xiumin, F., Rovetta, A., Qichang, H., Vicentini, F., Bingkai, L., ... & Yi, L. (2009). Municipal solid waste management in Pudong New Area, China. *Waste management*, 29 (3), 1227-1233.
- Ministério do Meio Ambiente [MMA]. (2010). *Estudo sobre o potencial de geração de energia a partir de resíduos de saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso*

de biogás como fonte alternativa de energia renovável. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento-PNUD.

- Monte, M. M. (2010). *Contributo para o estudo da valorização energética de biogás em estações de tratamento de águas residuais*. (Dissertação de mestrado). Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, Portugal.
- Morgan Jr, H. M., Xie, W., Liang, J., Mao, H., Lei, H., Ruan, R., & Bu, Q. (2018). A techno-economic evaluation of anaerobic biogas producing systems in developing countries. *Bioresource technology*, 250, 910-921.
- Nanda, S. (2008). Reactors and fundamentals of reactors design for chemical reaction.
- Neitzel, J. (2015). *Potencial de produção de biogás da codigestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras e lodo de esgoto primário*. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- Neshat, S. A., Mohammadi, M., Najafpour, G. D.; & Lahijani, P. (2017). Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 308-322.
- Organización Internacional de la Viña y el Vino [OIV]. (2016). *Resolución OIV-CST n.º 518 de 28 de octubre de 2016*. Adopta los principios generales de la OIV para una vitivinicultura sostenible. Aspectos medioambientales, sociales, económicos y culturales. Recuperado de <http://www.oiv.int/public/medias/4957/oiv-cst-518-2016-es.pdf>.
- Pavi, S. (2016). *Produção de biogás a partir da co-digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e resíduos de hortifrutigranjeiros*. (Dissertação de mestrado). Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, Brasil.
- Pereira, M. A. (2011) Notas de Aula - Introdução a Engenharia de Reatores [Blog]. Recuperado de <http://marco.eng.br/reatores/notasdeaula.html>.
- Pintado, M. E., & Teixeira, J. A. (2015). Valorização de subprodutos da indústria alimentar: obtenção de ingredientes de valor acrescentado. *Boletim de biotecnologia*, (6), 10-12.
- Reis, A. S. (2012). *Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio*. (Dissertação de mestrado). Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, PE, Brasil.
- Ribeiro, C. (2017). Kiwi: do crescimento da oferta à diversidade de espécies. *Revista Frutas Legumes e Flores*, 174, 28-29.
- Rosa, M. F., Souza Filho, M. S. M., Figueiredo, M. C. B., Morais, J. P. S., Santaella, S. T., & Leitão, R. C. (2011) Valorização de resíduos da agroindústria. *II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais-II SIGERA*, 1, 98-105.

- Sanjaya, A. P., Cahyanto, M. N., & Millati, R. (2016). Mesophilic batch anaerobic digestion from fruit fragments. *Renewable Energy*, 1-7.
- Sawatdeenarunat, C., Surendra, K. C., Takara, D., Oechsner, H., & Khanal, S. K. (2015). Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 178, 178-186.
- Sgorlon, J. G., Rizk, M. C., Bergamasco, R., & Granhen Tavares, C. R. (2011). Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas. *Acta Scientiarum. Technology*, 33 (4) 421-424.
- Siddique, M. N. I., & Wahid, Z. A. (2018). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. *Journal of Cleaner Production.*, 194, 359-371.
- Silva, J. P. (2015). *Geração de Biogás a partir da co-digestão de resíduos agroindustriais*. (Dissertação de mestrado). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.
- Silva, L. M. L. R. (2003). Caracterização dos subprodutos da vinificação. *Millenium*, 123-133.
- Silva, P. M. U. (2016). *Estudo da hidrólise no processo de co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos*. (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, Brasil.
- Silveira, M. R. R. (2017). *Potencial de produção de biogás da codigestão anaeróbia termofílica de resíduos de frutas e verduras e lodo de esgoto primário*. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS. (2018). *Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos - 2016*. Ministério do Desenvolvimento Regional. Recuperado de <http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2016>.
- Souza, M. E. (1984). Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. *Revista DAE*, 44 (137), 88-94.
- Tasnim, F., Iqbal, S. A., & Chowdhury, A. R. (2017). Biogas production from anaerobic co-digestion of cow manure with kitchen waste and Water Hyacinth. *Renewable Energy*, 109, 434-439.
- Teixeira, J. A., Fonseca, M. M., & Vicente, A. (2007). *Reactores biológicos: Fundamentos e aplicações*. Brasil: Lidel. Lisboa.
- VDI 4630. (2006). Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests. Verein Deutscher Ingenieure (Germany Association of Engineers), 96 p.
- Zeynali, R., Khojastehpour, M., & Ebrahimi-Nik, M. (2017). Effect of ultrasonic pre-treatment on biogas yield and specific energy in anaerobic digestion of fruit and vegetable wholesale market wastes. *Sustainable Environment Research*, 27 (6) 259-264.

Zhang, Q., Hu, J., & Lee, D. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, 98, 108-119.